






# HEAT-SHRINKABLE POLYESTER FILM ROLL AND ITS PRODUCTION METHOD

|                            |  |   |                   |
|----------------------------|--|---|-------------------|
| <b>Publication number:</b> | JP2003170494 (A)   | <b>Also published as:</b>   |                   |
| <b>Publication date:</b>   | 2003-06-17   |  | JP3767511 (B2)    |
| <b>Inventor(s):</b>        | HAYAKAWA SATOSHI; TAHODA TADASHI; TAKEGAWA YOSHIAKI; ITO KATSUYA; YONEDA SHIGERU; NOSE KATSUHIKO +   |  | US2003165658 (A1) |
|                            |  |  | US6939616 (B2)    |
| <b>Applicant(s):</b>       | TOYO BOSEKI +  |  | US2008284057 (A1) |
| <b>Classification:</b>     |  |  | US2005236731 (A1) |
| <b>- international:</b>    | <b>B29B7/60; B29C61/00; B29C61/06; C08J5/18; B29C55/00; B29K67/00; B29K105/02; B29L7/00; B29B7/30; B29C61/00; B29C61/06; C08J5/18; B29C55/00; (IPC1-7): B29C61/06; B29B7/60; B29K67/00; B29K105/02; B29L7/00</b>   |   | more >>           |
| <b>- European:</b>         | B29C61/00B; C08J5/18   |   |                   |
| <b>Application number:</b> | JP20020123728 20020425   |   |                   |
| <b>Priority number(s):</b> | JP20020123728 20020425; JP20010130147 20010426; JP20010145114 20010515; JP20010170045 20010605; JP20010218683 20010718; JP20010226594 20010726; JP20010232507 20010731; JP20010233972 20010801; JP20010293730 20010926; JP20010293732 20010926; JP20010294089 20010926; JP20010296800 20010927; JP20010299764 20010928; JP20010299765 20010928; JP20010299905 20010928; JP20010299906 20010928 |   |                   |

## Abstract of JP 2003170494 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-shrinkable polyester film roll which can reduce the variation in polymer composition of a lengthy film wound into the film roll and the variation in the heat shrinkage behavior of the film, and to provide a method for producing the film roll. ; SOLUTION: The heat-shrinkable polyester film is wound into the film roll. When specimens cut off in the longitudinal direction at approximately equal intervals from the film are immersed in hot water of 85[deg.]C for 10 sec and then in water of 25[deg.]C for 10 sec, the heat-shrinkage ratios in the maximum shrinkage direction of all the specimens are 20% or more. The raw material polymer of the film contains one or more subordinate composition units different from a main composition unit. The contents of the subordinate composition unit contained most in the polymer of all the specimens fall within a range of the average content  $\pm 2$  mole%. ; COPYRIGHT: (C)2003,JPO

.....  
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-170494  
(P2003-170494A)

(43) 公開日 平成15年6月17日 (2003. 6. 17)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>   | 識別記号 | F I           | テーマコード* (参考) |
|-----------------------------|------|---------------|--------------|
| B 2 9 C 61/06               |      | B 2 9 C 61/06 | 4 F 2 0 1    |
| B 2 9 B 7/60                |      | B 2 9 B 7/60  | 4 F 2 1 0    |
| // B 2 9 K 67:00            |      | B 2 9 K 67:00 |              |
| 105:02                      |      | 105:02        |              |
| B 2 9 L 7:00                |      | B 2 9 L 7:00  |              |
| 審査請求 有 請求項の数13 O L (全 23 頁) |      |               |              |

(21) 出願番号 特願2002-123728 (P2002-123728)

(22) 出願日 平成14年4月25日 (2002. 4. 25)

(31) 優先権主張番号 特願2001-130147 (P2001-130147)

(32) 優先日 平成13年4月26日 (2001. 4. 26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-145114 (P2001-145114)

(32) 優先日 平成13年5月15日 (2001. 5. 15)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-170045 (P2001-170045)

(32) 優先日 平成13年6月5日 (2001. 6. 5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003160  
東洋紡績株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 早川 聡  
愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東  
洋紡績株式会社犬山工場内

(72) 発明者 多保田 規  
愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東  
洋紡績株式会社犬山工場内

(74) 代理人 100067828  
弁理士 小谷 悦司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルムロールおよびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 フィルムロールに巻回された長尺フィルムのポリマー組成の変動や、熱収縮挙動の変動を低減し得た熱収縮性ポリエステル系フィルムロールおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが、長さ方向に略等間隔に切り出した試料を85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が、全ての試料について20%以上であり、かつ、上記フィルムの原料ポリマーが、主たる構成ユニットとは別の副次的構成ユニットを1種類以上含み、上記副次的構成ユニットのうち最も多量に含まれるユニットを最多副次的構成ユニットとするとき、全ての試料の最多副次的構成ユニットの含有率がその平均値の±2モル%以内の範囲に収まる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが、下記要件(1)および(2)を満足することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(1) 上記フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部の内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部の内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、それぞれ10cm×10cmの正形状に切り出した試料を85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が、全ての試料について20%以上である、(2) 上記フィルムの原料ポリマーが、主たる構成ユニットとは別の副次的構成ユニットを1種類以上含むものであり、要件(1)における各試料切り出し部から別途切り出された各試料について、上記副次的構成ユニットのうち最も多量に含まれる最多副次的構成ユニットの含有率を測定したときに、全ての試料の最多副次的構成ユニットの含有率が全構成ユニット100モル%中7モル%以上であると共に、これらの平均値を算出したときに、全ての試料の最多副次的構成ユニットの含有率がこの平均値の±2モル%以内の範囲に収まっている。

【請求項2】 上記主たる構成ユニットがエチレンテレフタレートユニットであり、上記最多副次的構成ユニットが、ネオペンチルグリコールとテレフタル酸からなるユニットか、または1,4-シクロヘキサジメタノールとテレフタル酸からなるユニットである請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

【請求項3】 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが請求項1に記載の要件(1)を満足すると共に、下記要件(3)を満足することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(3) 上記フィルムの原料ポリマーが、主たる構成ユニットとは別の副次的構成ユニットを1種類以上含むものであり、要件(1)における各試料切り出し部から別途切り出された各試料について、上記副次的構成ユニットのうち2番目に多量に含まれる第2副次的構成ユニットの含有率を測定したときに、全ての試料の第2副次的構成ユニットの含有率が全構成ユニット100モル%中5モル%以上であると共に、これらの平均値を算出したときに、全ての試料の第2副次的構成ユニットの含有率がこの平均値の±2モル%以内の範囲に収まっている。

【請求項4】 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエ

ステル系フィルムが請求項1に記載の要件(1)を満足すると共に、下記要件(4)を満足することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(4) フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムを、適宜長さ方向にスリットし、スリットされたフィルムの両側縁を重ねて1,3-ジオキソランで溶剤接着してチューブを作り、これを平らに潰した状態で巻き取って得られるチューブロールについて、チューブの巻き終わりの内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、チューブの巻き始めの内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、各試料切り出し部から得たチューブ状試料を切り開いて幅15mmのフィルム状試験片とし、このフィルム状試験片を、チャック間距離を50mmにセットした引張試験機に、溶剤接着部がチャック同士の中央に位置するようにセットして、温度23℃、引張速度200mm/分の条件で引張試験を行って溶剤接着強度を測定したとき、全ての試料の溶剤接着強度が1N/15mm幅以上であると共に、これらの平均値を算出したとき、全試料の溶剤接着強度がこの平均値の±2N/15mm幅以内の範囲に収まっている。

【請求項5】 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが請求項1に記載の要件(1)を満足すると共に、下記要件(5)を満足することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(5) 請求項1の要件(1)に記載された各試料切り出し部から適宜切り出された各試料についてガラス転移温度を測定し、ガラス転移温度の平均値を算出したときに、全ての試料のガラス転移温度がこの平均値の±4℃以内の範囲に収まっている。

【請求項6】 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが請求項1に記載の要件(1)を満足すると共に、下記要件(6)を満足することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(6) 請求項1の要件(1)に記載の最大収縮方向の熱収縮率の平均値を算出したとき、全ての試料の熱収縮率が、この平均値の±5%以内の範囲に収まっている。

【請求項7】 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが請求項1に記載の要件(1)を満足すると共に、下記要件(7)を満足することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(7) 請求項1の要件(1)に記載の各試料切り出し部から適宜切り出された各試料について、最大収縮方向についての最大熱収縮応力値を、温度90℃、吹き出し速度5m/秒の熱風中、試料幅20mm、チャック間距離100mmの条件で測定したとき、全ての試料の最大熱

収縮応力値が3.0 MPa以上であり、これらの最大熱収縮応力値の平均値を算出したときに、全ての試料の最大熱収縮応力値がこの平均値の $\pm 1.0$  MPa以内の範囲に収まっている。

【請求項8】 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが請求項1に記載の要件(1)を満足すると共に、下記要件(8)を満足することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(8) 請求項1の要件(1)に記載の各試料切り出し部から、10 cm $\times$ 10 cmに切り出された各試料について、85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたとき、全ての試料の最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率が7%以下であり、これらの直交方向の熱収縮率の平均値を算出したときに、全ての試料の直交方向熱収縮率がこの平均値の $\pm 2\%$ 以内の範囲に収まっている。

【請求項9】 幅0.2 m以上、長さ300 m以上の熱収縮性ポリエステル系フィルムが巻き取られている請求項1～8のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

【請求項10】 使用量の最も多いポリマーと、このポリマーとは組成の異なる他のポリマー1種以上を混合して溶融押出する工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを製造する方法であって、使用される各ポリマーの原料チップの形状を、長径および短径を有する楕円断面を有する楕円柱状とし、使用量の最も多いポリマー以外のポリマーの原料チップを、使用量の最も多いポリマーの原料チップの平均長径(mm)、平均短径(mm)および平均チップ長さ(mm)に対し、それぞれ $\pm 20\%$ 以内の範囲に含まれる平均長径(mm)、平均短径(mm)および平均チップ長さ(mm)のものとすることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法。

【請求項11】 原料チップ供給部として漏斗状ホッパを備えた押出機を用いてフィルムを溶融押出する工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法であって、上記ホッパとして、その傾斜角が65°以上のホッパを用いることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法。

【請求項12】 原料チップ供給部として漏斗状ホッパを備えた押出機を用いてフィルムを溶融押出する工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法であって、上記ホッパとして、押出機の1時間当たりの吐出量の15～120質量%の容量を有するホッパを用いることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

【請求項13】 原料ポリマーを溶融押出後冷却して得られるフィルムを一旦巻き取った後に、あるいは冷却後引き続いて、延伸することによって熱収縮性フィルムロ

ールを製造する方法であって、予備加熱工程、延伸工程および延伸後の熱処理工程のそれぞれにおける任意ポイントで測定されるフィルムの表面温度の変動幅を、フィルム全長に亘って平均温度 $\pm 1^\circ\text{C}$ の範囲内に制御することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻き取ってなるフィルムロールに関する。さらに詳しくは、実質的にフィルム全長に亘って均一な組成を示す熱収縮性ポリエステル系フィルムが巻回されたロール、あるいはさらに熱収縮特性も均一である熱収縮性ポリエステル系フィルムが巻回されたロールに関する。このロールに巻き取られている熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ラベル、袋等の製造工程での不良の発生が少なく、また、収縮加工工程での収縮不足、収縮斑、白化、シワ、歪み、タテヒケ等の不良の発生も極めて少ない。

【0002】

【従来の技術】従来から、熱収縮性ポリエステル系フィルム(以下、単に「フィルム」ということがある。)は、加熱により収縮する性質を利用して、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)容器、ポリエチレン容器、ガラス容器等の各種容器を対象として、収縮(集積)包装、収縮ラベル、キャップシール等の目的で広く使用されている。

【0003】ラベル等を製造するには、通常、以下の方法が採用されている。すなわち、原料ポリマーを連続的に溶融押出し、未延伸フィルムを製造する。次いで、延伸を行って熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを得る。このロールからフィルムを繰り出しながら、所望幅にスリットし、再びロール状に巻回する。続いて、各種製品名等の文字情報や図柄を印刷する。印刷終了後は、溶剤接着等の手段でフィルムの左右端部を重ね合わせて接合してチューブを製造する(チュービング工程)。なお、スリット工程と印刷工程は順序が逆の場合もある。得られたチューブを適宜長さに裁断すれば筒状ラベルとなり、この筒状ラベルの一方の開口部を接合すれば袋を製造できる。

【0004】そして、上記ラベルや袋等を容器に被せ、スチームを吹きつけて熱収縮させるタイプの収縮トンネル(スチームトンネル)や、熱風を吹きつけて熱収縮させるタイプの収縮トンネル(熱風トンネル)の内部を、ベルトコンベアー等のにのせて通過させ、ラベルや袋等を熱収縮させることにより、容器に密着させて、最終製品(ラベル化容器)を得ている。

【0005】ところで、この熱収縮工程において、ラベルや袋等1個1個の熱収縮率の変動が大きいと、トンネル内の加熱条件は同じであるため、適正な熱収縮率を示

さないラベルや袋等が発生することがある。その結果、収縮不足、収縮斑、シワ、図柄の歪み、タテヒケ等による外観不良を起すため、不良品となって、市場に出荷することができなくなる。通常は、1本のフィルムロールから、同一の最終製品用ラベル、袋等を加工するので、1本のフィルムロールに巻かれたフィルムの熱収縮挙動が大きく変動するような場合には、熱収縮工程での不良率が増大する問題があった。

【0006】さらに、上記のチュービング工程で溶剤接着を採用するケースでは、1本のフィルムロール中のフィルムについて、フィルムの流れ方向（長さ方向）での溶剤接着性の変動が大きいと、このフィルムロールから製造した1本のチューブにおいて、溶剤の浸透によるフィルムの膨潤によって溶剤接着部分が平面性を失うと共に波打って、外観不良が生じることがある。溶剤接着性の変動が大きい場合、チューブから製造したラベルや袋等を容器等に被覆収縮させた際に、被覆収縮工程中や、被覆収縮させた後の最終製品の保存中に、溶剤接着部分が剥離することがある。また、上記チューブをロール状に巻き取ったチューブロール中では、チューブに大きな圧力がかかるため、上記の波打ち状の外観不良が生じるような部分ではロール保存中にブロッキングが発生し易いといった問題もあった。

【0007】一方では、チューブを裁断してラベルを製造する際に、裁断部（開口部）が熱融着してしまい、容器に装着することができなくなったり、裁断性が低く、カットミスが生じるという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明では、長尺フィルムが巻回されたロールから熱収縮性ラベル・袋等を製造し、これらを容器に被せて熱収縮させて、ラベル化容器製品を提供するに当たり、上記のような各工程における数々の問題を解決し、不良品の発生を低減することのできる熱収縮性ポリエステル系フィルムロール、およびその製造方法を提供することを課題とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが、下記要件（1）と共に、下記要件（2）～（8）のうちの少なくともいずれかを満足するところに要旨を有する。

【0010】（1）上記フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部の内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部の内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、それぞれ10cm×10cmの正形状に切り出した試料を85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中

に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が、全ての試料について20%以上である。

【0011】（2）上記フィルムの原料ポリマーが、主たる構成ユニットとは別の副次的構成ユニットを1種類以上含むものであり、要件（1）における各試料切り出し部から別途切り出された各試料について、上記副次的構成ユニットのうち最も多量に含まれる最多副次的構成ユニットの含有率を測定したときに、全ての試料の最多副次的構成ユニットの含有率が全構成ユニット100モル%中7モル%以上であると共に、これらの平均値を算出したときに、全ての試料の最多副次的構成ユニットの含有率がこの平均値の±2モル%以内の範囲に収まっている。

【0012】（3）上記フィルムの原料ポリマーが、主たる構成ユニットとは別の副次的構成ユニットを1種類以上含むものであり、要件（1）における各試料切り出し部から別途切り出された各試料について、上記副次的構成ユニットのうち2番目に多量に含まれる第2副次的構成ユニットの含有率を測定したときに、全ての試料の第2副次的構成ユニットの含有率が全構成ユニット100モル%中5モル%以上であると共に、これらの平均値を算出したときに、全ての試料の第2副次的構成ユニットの含有率がこの平均値の±2モル%以内の範囲に収まっている。

【0013】（4）フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムを、適宜長さ方向にスリットし、スリットされたフィルムの両側縁を重ねて1、3-ジオキソランで溶剤接着してチューブを作り、これを平らに潰した状態で巻き取って得られるチューブロールについて、チューブの巻き終わりの内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、チューブの巻き始めの内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、各試料切り出し部から得たチューブ状試料を切り開いて幅15mmのフィルム状試験片とし、このフィルム状試験片を、チャック間距離を50mmにセットした引張試験機に、溶剤接着部がチャック同士の中央に位置するようにセットして、温度23℃、引張速度200mm/分の条件で引張試験を行って溶剤接着強度を測定したとき、全ての試料の溶剤接着強度が1N/15mm幅以上であると共に、これらの平均値を算出したとき、全試料の溶剤接着強度がこの平均値の±2N/15mm幅以内の範囲に収まっている。

【0014】（5）請求項1の要件（1）に記載された各試料切り出し部から適宜切り出された各試料についてガラス転移温度を測定し、ガラス転移温度の平均値を算出したときに、全ての試料のガラス転移温度がこの平均値の±4℃以内の範囲に収まっている。

【0015】（6）請求項1の要件（1）に記載の最大収縮方向の熱収縮率の平均値を算出したとき、全ての試

料の熱収縮率が、この平均値の±5%以内の範囲に収まっている。

【0016】(7)請求項1の要件(1)に記載の各試料切り出し部から適宜切り出された各試料について、最大収縮方向についての最大熱収縮応力値を、温度90℃、吹き出し速度5m/秒の熱風中、試料幅20mm、チャック間距離100mmの条件で測定したとき、全ての試料の最大熱収縮応力値が3.0MPa以上であり、これらの最大熱収縮応力値の平均値を算出したときに、全ての試料の最大熱収縮応力値がこの平均値の±1.0MPa以内の範囲に収まっている。

【0017】(8)請求項1の要件(1)に記載の各試料切り出し部から、10cm×10cmに切り出された各試料について、85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたとき、全ての試料の最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率が7%以下であり、これらの直交方向の熱収縮率の平均値を算出したときに、全ての試料の直交方向熱収縮率がこの平均値の±2%以内の範囲に収まっている。

【0018】上記要件(1)と共に、要件(2)～(5)の少なくともいずれかを満足するフィルムが巻回された本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、フィルムの定常領域全長に亘ってフィルム組成の変動が小さいため、このフィルムロールからラベルや袋等を製造する工程での不具合の発生を低減することができ、熱収縮挙動もかなり均一にすることが可能である。また上記要件(1)と共に、要件(6)～(8)の少なくともいずれかを満足するフィルムが巻回された熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、フィルムの熱収縮挙動の変動が極めて小さく、個々のラベルや袋等の熱収縮挙動の変動も極めて小さくなるので、製品不良を非常に少なくすることができる。

【0019】上記主たる構成ユニットがエチレンテレフタレートユニットであり、上記最多副次的構成ユニットが、ネオペンチルグリコールとテレフタル酸からなるユニットか、または1,4-シクロヘキサジメタノールとテレフタル酸からなるユニットであることは、本発明の好ましい実施態様である。

【0020】また本発明のフィルムロールには、幅0.2m以上、長さ300m以上の熱収縮性ポリエステル系フィルムが巻き取られていることが好ましい。上記幅および長さを有するフィルムは、本発明を適用しないと、フィルム組成や熱収縮挙動の変動が起こり易く、本発明を適用する意義があるからである。また、印刷工程や最終製品までの加工工程における加工適性およびハンドリング性において優れている。

【0021】本発明の製造方法は、使用量の最も多いポリマーと、このポリマーとは組成の異なる他のポリマー1種以上を混合して熔融押出する工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを製造する方法であって、

使用される各ポリマーの原料チップの形状を、長径および短径を有する楕円断面を有する楕円柱状とし、使用量の最も多いポリマー以外のポリマーの原料チップを、使用量の最も多いポリマーの原料チップの平均長径(mm)、平均短径(mm)および平均チップ長さ(mm)に対し、それぞれ±20%以内の範囲に含まれる平均長径(mm)、平均短径(mm)および平均チップ長さ(mm)とするところに要旨を有する。フィルム組成の変動抑制に効果的である。

【0022】本発明の他の製造方法は、原料チップ供給部として漏斗状ホッパを備えた押出機を用いてフィルムを熔融押出する工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法であって、上記ホッパとして、その傾斜角が65°以上のホッパを用いるところに要旨を有する。フィルム組成の変動抑制に効果的である。

【0023】本発明のさらに他の製造方法は、原料チップ供給部として漏斗状ホッパを備えた押出機を用いてフィルムを熔融押出する工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法であって、上記ホッパとして、押出機の1時間当たりの吐出量の15～120質量%の容量を有するホッパを用いるところに要旨を有する。フィルム組成の変動抑制に効果的である。

【0024】本発明のさらに別の製造方法は、原料ポリマーを熔融押出後冷却して得られるフィルムを一旦巻き取った後に、あるいは冷却後引き続いて、延伸することによって熱収縮性フィルムロールを製造する方法であって、予備加熱工程、延伸工程および延伸後の熱処理工程のそれぞれにおける任意ポイントで測定されるフィルムの表面温度の変動幅を、フィルム全長に亘って平均温度±1℃の範囲内に制御するところに要旨を有する。熱収縮挙動の変動抑制に効果的である。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明者等は、前記熱収縮性ポリエステル系フィルムからラベルや袋等を製造する工程や、熱収縮工程で起きる種々の不具合について検討した結果、これらの不良は、フィルムの原料ポリマーがホモポリマーではなく、共重合やブレンドによって得られる主たる構成ユニット以外に副次的な構成ユニットを含むポリマーの場合に発生し易いことを見出した。すなわち、長尺フィルムにおいてポリマーの組成変動が発生し、これが熱収縮挙動の変動の一要因になっていると考えられた。そして、本発明に係る熱収縮性ポリエステル系フィルムロールであれば、組成変動や熱収縮挙動の変動が小さいため、上記の不具合を起こさないことを見出したのである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0026】本発明の対象となるのは、ポリエステル系の熱収縮性フィルムロールである。低温から高温までの幅広い温度域において、優れた収縮仕上がり性を有し、収縮斑、シワ、歪みが少ない収縮仕上がり外観を得ることができ、また美しい光沢感や透明性を得ることができ

る。

【0027】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールに巻回されている熱収縮性ポリエステル系フィルムは、下記要件(1)を満足するものでなければならない。(1)上記フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域におけるフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部からその内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部からその内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、それぞれ10cm×10cmの正形状に切り出した試料を85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が、全ての試料について20%以上である。

【0028】まず、上記要件(1)の「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域」の意味について説明する。「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域」とは、フィルム製造時に製膜工程や延伸工程が安定して行われて、フィルム物性がほぼ均一状態を示す領域である。本発明では、製膜工程や延伸工程が安定した定常状態で運転されているときに得られた長尺フィルムにおいて、最多副次的構成ユニット量やその他の特性を、従来レベルよりも高度に均一化することを技術思想としている。実操業上は、フィルム製造中に、フィルムの組成が原料供給方法や製膜条件によって変動することがあるが、本発明では、原料供給量や製膜条件が不安定なときに得られたフィルムにまで均一化を要求するものではない。このため、均一化を要求する特性を評価するときのサンプリングは、製膜工程や延伸工程が安定した定常状態で運転されている領域、すなわち「定常領域」においてのみ行うことを前提条件とした。

【0029】従って、例えば、ロールの巻き始めから10m程度が定常運転されていない時のフィルムであれば、この部分からはサンプリングせず、巻き始めから10m目をフィルムの第1端部としてサンプリングする。

【0030】前記定常領域(定常運転領域)の数は、通常、一本のフィルムロール当たり1箇所(フィルムロール全体に亘って1箇所)である。ただし、製造状況によっては複数箇所に存在するような場合もあり得るので、この場合は定常領域のみからサンプリングする。前記定常領域は、例えば、後述する方法でフィルムの最大収縮方向の熱収縮率を測定することによって評価できる。すなわち、熱収縮率が20%程度以内の幅(複数のサンプルの熱収縮率の最大値と最小値との差が20%程度以内)となっているところを定常領域であると見ればよい。

【0031】続いて、サンプリングの方法を説明する。

1本のロールに巻かれていたフィルムについて、上記定常領域におけるフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部からその内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部からその内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設けることにより、フィルムの定常領域の全長に亘って略等間隔に試料を選択する。なお、「約100m毎」というのは、100m±1m程度のところで試料を切り出しても構わないという意味である。

【0032】上記サンプリング方法をより詳細に説明する。例えば、全長が定常領域で、長さが498mの熱収縮性フィルムがロールに巻回されている場合、フィルムの巻き終わり(第2端部)から2m以内までの間で、最初の試料①を切り取る。切り取る面積は測定する物性値に応じて適宜設定される。続いて、最初の試料①を切り取ったところから約100m離れたところで、2番目の試料②を切り取る。同様にして、約200m目で3番目の試料③を、約300m目で4番目の試料④を、約400m目で5番目の試料⑤を切り取る。ここで、残りは100mよりも短くなるため、6番目(最終)の試料⑥はフィルムの巻き始め(第1端部)から2m以内のいずれかの部分を切り取る。

【0033】本発明の前記要件(1)は、このようにして切り取った全ての試料の最大収縮方向の熱収縮率が、20%以上というものである。熱収縮性ポリエステル系フィルムの熱収縮率が20%未満であると、フィルムの熱収縮力が不足して、容器等に被覆収縮させたときに、容器に密着せず、外観不良が発生するため好ましくない。より好ましい熱収縮率は40%以上、さらに好ましくは60%以上である。

【0034】ここで、最大収縮方向の熱収縮率とは、試料の最も多く収縮した方向での熱収縮率の意味であり、最大収縮方向は、切り取った正方形の試料の縦方向または横方向の長さで決められる。また、熱収縮率(%)は、10cm×10cmの試料を、85℃±0.5℃の温水中に、無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、25℃±0.5℃の水中に無荷重状態で10秒間浸漬した後の、フィルムの縦および横方向の長さを測定し、下記式に従って求めた値である(以下、この条件で測定した最大収縮方向の熱収縮率を、単に「熱収縮率」と省略する)。

熱収縮率 =  $100 \times (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) \div (\text{収縮前の長さ})$

【0035】本発明の要件(2)は、上記フィルムの原料ポリマーが、主たる構成ユニットとは別の副次的構成ユニットを1種類以上含むものであり、要件(1)における各試料切り出し部から別途適宜切り出された各試料について、上記副次的構成ユニットのうち最も多量に含

まれる最多副次的構成ユニットの含有率を測定したときに、全ての試料の最多副次的構成ユニットの含有率が全構成ユニット100モル%中7モル%以上であると共に、これらの平均値を算出したときに、全ての試料の最多副次的構成ユニットの含有率がこの平均値の±2モル%以内の範囲に収まっている、というものである。なお、「構成ユニット」とは、原料として用いられた多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とが1モルずつ縮合反応して形成された繰り返し単位を、「主たる構成ユニット」とは、全構成ユニット100モル%中50モル%以上のユニットを、「副次的構成ユニット」とは、「主たる構成ユニット」とは異なるすべてのユニットを、「最多副次的構成ユニット」とは、「副次的構成ユニット」のうち、最も多量に含まれるユニットを、それぞれ指すものとする。

【0036】要件(2)においては、ポリエステル系フィルム形成のために用いられる原料ポリマーが、主たる構成ユニットとは別の副次的構成ユニットを1種類以上含んでいることを必要とする。副次的構成ユニットは、主たる構成ユニットによる決定されるフィルム特性とは異なるフィルム特性、特に熱収縮性、溶剤接着性等を発揮させるために必要である。主たる構成ユニットと副次的構成ユニットを併せ持つフィルムは、幅広い温度域において優れた収縮仕上がり性を発揮できるようになる。また、溶剤接着性も優れたものとなる。

【0037】最多副次的構成ユニットは、副次的構成ユニットの中でも特性改善のために最も好ましいユニットであるので、副次的構成ユニット中の最多副次的構成ユニットについては、全構成ユニット100モル%中7モル%以上含まれることが必要である。従って、上記最多副次的構成ユニットの含有率(モル%)は、前記サンプリング方法で切り出された全ての試料について、7モル%以上でなければならない。7モル%よりも少ないと、最多副次的構成ユニット導入による上記の効果を十分に発揮できない場合があるため好ましくない。より好ましい下限は8モル%、さらに好ましい下限は10モル%である。

【0038】最多副次的構成ユニット以外に、他の副次的構成ユニットが含まれていてもよい。この場合は、その下限は特に限定されないが、特性改善効果の発揮のためには、他の副次的構成ユニットは全構成ユニット100モル%中50モル%以上含まれるようにすることが好ましい。副次的構成ユニット量が多過ぎると、フィルムの耐破れ性、強度、耐熱性等の特性を担っている主たる構成ユニットが相対的に少なくなると、これらの特性が低下していくため、最多副次的構成ユニットも含めた全部の副次的構成ユニットの合計量の上限は50モル%とすることが好ましく、40モル%がより好ましく、さらに好ましい上限は30モル%である。

【0039】主たる構成ユニットとしては、エチレング

リコールとテレフタル酸からなるエチレンテレフタレートユニットが好ましい。フィルムの耐破れ性、強度、耐熱性等に優れているからである。最多副次的構成ユニットとしては、1,4-シクロヘキサジメタノールとテレフタル酸からなるユニットか、またはネオペンチルグリコールとテレフタル酸からなるユニット、あるいは1,4-ブタンジオールとテレフタル酸からなるユニットのいずれかが、熱収縮力が確保でき、低温での収縮性を発現させることもできるため好ましい。また、その他の副次的構成ユニットとしては、最多副次的構成ユニットとして例示した上記ユニットのうちの最多副次的構成ユニット以外のユニットを選択することが好ましい。なお、ポリエステル構成ユニットのより詳細な具体例は、後述する。

【0040】要件(2)では、さらに、上記最多副次的構成ユニットの含有率(モル%)の変動量が小さいものでなければならない。本発明では、定常領域の全長に亘って均一なフィルム物性を示すフィルムが巻回されたロールを提供することを目的としている。特性改善のための最多副次的構成ユニットの量が、長尺フィルムの中で変動すると、溶剤接着性の変動や熱収縮挙動の変動につながり、チュービング工程や被覆収縮工程で不良が発生する。このため、前記サンプリング方法で切り出された複数の試料について、試料中に含まれる最多副次的構成ユニットの量を測定して、その平均値を算出したときに、最多副次的構成ユニットの含有率(モル%)が、この平均値±2モル%の範囲に収まることを要件(2)としたのである。

【0041】この最多副次的構成ユニットの含有率は、例えば、NMR等によって測定することができる。最多副次的構成ユニットの含有率の測定のためのNMR測定の場合は、1回の測定に試料が約30mgあれば充分である。NMRの測定は、例えば、下記方法で行う。

①クロロホルムD(ユーリソップ社製)とトリフルオロ酢酸D1(ユーリソップ社製)を10:1(体積比)で混合した溶媒に試料フィルム(約30mg程度)を溶解し、試料溶液を調製する。

②NMR(「GEMINI-200」;Varian社製)を用い、温度23℃、積算回数64回の測定条件で試料溶液のプロトンのNMRを測定する。

③プロトンのピーク強度から、組成を決定する。

【0042】切り出された全試料について最多副次的構成ユニットの含有率を測定し、その平均値がA(モル%)で、試料①の含有率をB1(モル%)とすると、 $|A - B1|$ (A-B1の絶対値)が2(モル%)よりも小さく、試料②～⑥についての最多副次的構成ユニットの含有率B2～B6(モル%)においても同様に、 $|A - Bn|$ がいずれも2(モル%)よりも小さいことが、平均値±2モル%以内の意味である。換言すれば、Bnの最大値BmaxとAとの差と、最小値BminとAと



の差のいずれもが $\pm 2$ モル%以内であれば、要件(2)を満足する。

【0043】1本のロールに巻回されている熱収縮性フィルムの最多副次的構成ユニットの含有率の変動を小さくすることで、溶剤接着性が安定し、チュービング工程でのトラブルを低減できる。また、裁断工程でのトラブルも低減できる。さらに、1個、1個のラベル、袋等の熱収縮挙動の変動が小さくなるため、被覆収縮させる工程での不良が低減し、製品の不良率を激減させることができる。最多副次的構成ユニットの変動度合いは、含有率の平均値の $\pm 1.5$ モル%以内であることがより好ましく、平均値の $\pm 1$ モル%以内がさらに好ましい。

【0044】長尺フィルムの定常領域の全長に亘って均一なフィルム物性を示すためには、副次的構成ユニット量もばらつかないことが好ましい。そこで、本発明の要件(3)は、最多副次的構成ユニットの次に多く含まれる第2副次的構成ユニットについて規定した。すなわち要件(3)は、上記フィルムの原料ポリマーが、主たる構成ユニットとは別の副次的構成ユニットを2種類以上含むものであり、要件(1)における各試料切り出し部から別途適宜切り出された各試料について、上記副次的構成ユニットのうち2番目に多量に含まれる第2副次的構成ユニットの含有率(モル%)を測定したときに、全ての試料の第2副次的構成ユニットの含有率が全構成ユニット100モル%中5モル%以上であると共に、これらの平均値を算出したときに、全ての試料の第2副次的構成ユニットの含有率がこの平均値の $\pm 2$ モル%以内の範囲に収まっている、というものである。

【0045】第2副次的構成ユニットは、その導入効果を発揮させるためには、5モル%以上必要である。含有率の上限は特に限定されないが、最多副次的構成ユニットを含む全ての副次的構成ユニットの含有率の合計量が50モル%を超えないように調整することが好ましい。前記したように、主たる構成ユニットの量が少なくなると、フィルムの強度等が低下するからである。

【0046】第2副次的構成ユニットの含有率の測定方法は、最多副次的構成ユニットの場合と同様に行えばよい。なお、第2副次的構成ユニットの含有率は、平均値 $\pm 3$ モル%以内に収まっていればよい。より好ましくは平均値 $\pm 2$ モル%以内、さらに好ましくは平均値 $\pm 1$ モル%以内である。

【0047】このように、最多副次的構成ユニットや第2副次的構成ユニットの含有率の変動を抑えることで、フィルムの長さ方向においてフィルム組成を均一にすることができる。本発明の要件(4)では、定常領域のフィルムの組成が均一であることを表すフィルム物性の一つとして溶剤接着強度に着目し、その変動を規定した。すなわち、本発明の要件(4)は、フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域において、フィルムを長さ方向にスリットし、1, 3-ジオキソランで

溶剤接着してチューブを作り、これを平らに潰した状態で巻き取って得られるチューブロールについて、チューブの巻き終わりから2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、チューブの巻き始めから2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、各試料切り出し部から得たチューブ状試料を切り開いて幅15mmのフィルム状試験片とし、このフィルム状試験片を、チャック間距離を50mmにセットした引張試験機に、溶剤接着部がチャック同士の中央に位置するようにセットして、温度23℃、引張速度200mm/分の条件で引張試験を行って溶剤接着強度を測定したとき、全ての試料の溶剤接着強度が1N/15mm幅以上であると共に、これらの平均値を算出したとき、全試料の溶剤接着強度がこの平均値の $\pm 2$ N/15mm幅以内の範囲に収まっている、というものである。

【0048】上記要件(4)における溶剤接着強度測定用試験片の調整方法は、以下の通りである。まず、収縮前の熱収縮性フィルムロールを、温度 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $85 \pm 2\%$ に制御した環境内に保管する。250時間経過した後、取り出して、チューブ成形装置を用いて、フィルムの片端の片面の端縁から少し内側に1, 3-ジオキソランを $2 \pm 1$ mm幅で塗布し(塗布量:  $3.0 \pm 0.3 \text{ g/mm}^2$ )、直ちにフィルムを丸めて端部を重ね合わせて接着し、チューブに加工する。このチューブを平らに潰した状態で巻き取ってロール状とする。チューブロールにおけるチューブの巻き終わりから2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、チューブの巻き始めから2m以内に最終の試料切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設ける。なお、各試料切り出し部の近傍において、フィルムの最大収縮方向の熱収縮率を測定し、フィルム物性が安定した定常領域であるかどうかを確認しておく。溶剤接着強度試験のための切り出しサイズは特に限定されないが、チューブの長さ方向が後述する試験片の幅方向に相当し、試験片の幅は15mm必要なため、10個程度の試験片を採取できるよう、チューブの長さ方向に150mm以上切り出すとよい。このようにして切り取ったチューブ状の各試料を溶剤接着部以外のところで切り開き、長さ100mm程度、幅15mmのフィルム状試験片を作成する。これが、溶剤接着強度測定用試験片となる。試験片は、1箇所の試料切り出し部毎に、10個程度用意することが望ましい。

【0049】溶剤接着強度は、引張試験機に、溶剤接着部がチャック同士のほぼ中央に位置するようにセットして、温度23℃、引張速度200mm/分、チャック間距離50mmの条件で引張試験を行って測定する。各試料切り出し部毎に溶剤接着強度の平均値(10個の試験片を作成して溶剤接着強度を測定したのであれば、これらの平均値)を求め、これを各試料切り出し部毎の各試

料の溶剤接着強度とする。また、測定した全試験片の溶剤接着強度の平均値も算出する。

【0050】要件(4)を満足するには、全ての試料の溶剤接着強度が1N/15mm幅以上でなければならない。溶剤接着強度が1N/15mm幅より小さいと、ラベルや袋等とした後に、接着部分が剥がれてしまう不良が発生する。より好ましい溶剤接着強度の下限は1.5N/15mm幅以上である。他方、あまり溶剤接着性が良すぎると、溶剤の浸透によるフィルムの膨潤によって溶剤接着部分が平面性を失うと共に波打って、外観不良が生じることがあるため、上記各試料の溶剤接着強度は、8.0N/15mm幅以下、好ましくは7.0N/15mm幅以下であることが望ましい。なお、溶剤接着強度の単位が「N/15mm幅」となっているのは、試験片の幅が15mm幅だからである。

【0051】また、要件(4)を満足するには、全ての試料の溶剤接着強度の平均値を算出したとき、全試料の溶剤接着強度がこの平均値の±2N/15mm幅以内の範囲に収まっていなければならない。各試料の溶剤接着強度が、平均値±2N/15mm幅以内に収まっていないフィルムでは、溶剤接着強度の不十分な箇所と、大き過ぎる箇所が混在する。よって、このようなフィルムから、溶剤接着して得られるチューブは、溶剤接着強度が不十分な箇所においては、接着部分が剥離し易く、溶剤接着強度が大き過ぎる箇所では、フィルムの膨潤によって接着部分の平面性が失われて外観不良が発生することとなり、好ましくない。各試料の溶剤接着強度は、平均値±1.8N/15mm幅以内が好ましく、さらに好ましくは±1.6N/15mm幅以内である。

【0052】各試料の溶剤接着強度の平均値自体は、2.5N/15mm幅以上であることが好ましい。より好ましくは3N/15mm幅以上、さらに好ましくは3.5N/15mm幅以上である。

【0053】長尺フィルムの溶剤接着強度の変動を上記範囲内に抑制することで、このフィルムを溶剤接着して得られるチューブから製造されるラベルや袋等において、溶剤接着強度が不十分な製品や、外観不良の製品の発生率を激減させることができる。

【0054】溶剤接着強度を求めるときの接着用の溶剤としては、1,3-ジオキソランを用いたが、実際にチューブを製造する場合は、他の溶剤を用いても良い。具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素；フェノール等のフェノール類；テトラヒドロフラン等のフラン類等、あるいはこれらの混合溶剤が挙げられる。

【0055】また、最多副次的構成ユニットや第2副次的構成ユニットの含有率の変動を抑えることで、ガラス転移温度の変動を抑えることもできる。そこで本発明の要件(5)では、定常領域のフィルム組成が均一である

ことを表す物性の一つとしてガラス転移温度に着目し、その変動を規定した。すなわち、本発明の要件(5)は、要件(1)に記載された各試料切り出し部から適宜切り出された各試料についてガラス転移温度を測定し、ガラス転移温度の平均値を算出したときに、全ての試料のガラス転移温度が、この平均値の±4℃以内の範囲に収まっているというものである。

【0056】フィルムの長さ方向にガラス転移温度(Tg)が大きく変動した場合、得られたチューブにおいても長さ方向にTgが大きく変動する。ラベルを製造するためのチューブの裁断工程で、Tgが高い部分を裁断する時は、うまく切断できない、といった裁断不良が起りやすい。一方、裁断工程で裁断機を長時間稼働させると、次第に裁断機の刃が熱を持ってくるため、Tgの低い部分では裁断部がチューブの内側で熱融着して、ラベルの開口不良が発生する。そこで、上記要件(5)においては、長尺フィルムのTgの変動が平均値の±4℃以内に収まっていなければならないことを規定した。

【0057】要件(5)におけるTgを測定する場合の試料のサンプリング方法は、要件(1)のときと同じである。Tg測定には、試料が10mgもあれば充分である。具体的な測定方法としては、切り出した試料10±1mgを300℃で2分間加熱し、直ちに液体窒素に入れて急冷した後、示差走査熱量測定装置(DSC)を用い、-40℃から300℃まで20℃/分の昇温速度でDSC曲線を求めることにより測定できる。ガラス転移温度(Tg)は、前記DSC曲線における吸熱開始カーブの前後に引いた接線の交点とする。

【0058】上記要件(5)を満足する長尺フィルムは、Tgがフィルムの長さ方向に高いレベルで均一化されているので、一本のフィルムロールをスリットして、長尺のチューブを形成した場合でも、チューブの長さ方向にTgを均一化できる。そのため、このチューブを裁断して複数のラベルを製造する場合に、Tgが低い場合に生じる裁断部の熱融着を防止でき、ラベルの開口不良を防止できる。また、Tgが高い場合に生じるカットミスも防止でき、ラベル製造工程の歩留まりを高めることができる。

【0059】以上説明した本発明のフィルムロールに巻回されている長尺フィルムは、上記要件(1)および(2)を満足するか、要件(1)および(3)を満足するか、要件(1)および(4)を満足するか、要件(1)および(5)を満足するフィルムである。すなわち、要件(1)と共に、要件(2)～(5)のうちのいずれか1要件を満足すれば、本発明のフィルムロールである。要件(2)～(5)のうちの2要件以上を、要件(1)と共に満足するものが好ましく、要件(1)～(5)の全てを満足するフィルムがさらに好ましい。

【0060】本発明に係る長尺フィルムは、上述のようにフィルムの組成変動が小さいので、溶剤接着工程、裁

断工程、熱収縮工程における不良の発生頻度が低減する。ただし、より一層厳密に熱収縮挙動の変動を抑える必要がある場合には、以下の要件(6)～(8)のいずれかを満足するフィルムであることが好ましい。

【0061】要件(6)は、要件(1)に記載の最大収縮方向の熱収縮率の平均値を算出したとき、全ての試料の熱収縮率が、この平均値の $\pm 5\%$ 以内の範囲に収まっている、というものである。

【0062】本発明で採用される長尺フィルムは、要件(1)のところで説明したように、最大収縮方向の熱収縮率が $20\%$ 以上であるが、サンプリングした全ての試料の熱収縮率が、その平均値 $\pm 5\%$ 以内に収まっているという上記要件(6)を満足するフィルムは、熱収縮率がフィルム全長に亘って均一であるので、1個、1個のラベル、袋等の熱収縮率の変動が小さくなるため、被覆収縮させる工程での不良が低減し、製品の不良率を激減させることができる。熱収縮率の変動度合いは、熱収縮率の平均値の $\pm 3\%$ 以内であることがより好ましく、 $\pm 2\%$ 以内がさらに好ましい。

【0063】要件(7)は、要件(1)に記載の各試料切り出し部から適宜切り出された各試料について、最大収縮方向についての最大熱収縮応力値を、温度 $90^{\circ}\text{C}$ 、吹き出し速度 $5\text{m}/\text{秒}$ の熱風中、試料幅 $20\text{mm}$ 、チャック間距離 $100\text{mm}$ の条件で測定したとき、全ての試料の最大熱収縮応力値が $3.0\text{MPa}$ 以上であり、これらの最大熱収縮応力値の平均値を算出したときに、全ての試料の最大熱収縮応力値がこの平均値の $\pm 1.0\text{MPa}$ 以内の範囲に収まっている、というものである。

【0064】ここで、最大熱収縮応力値は具体的には次のように測定する。

(1) 最大収縮方向の長さが $200\text{mm}$ 、幅 $20\text{mm}$ の試料を用意する。

(2) 熱風式加熱炉を備えた引張試験機(例えば、東洋精機製「テンシロン」)の加熱炉内を $90^{\circ}\text{C}$ に加熱する。

(3) 送風を止め、加熱炉内に試料をセットする。チャック間距離は $100\text{mm}$ (一定)とする。

(4) 加熱炉の扉を速やかに閉めて、送風( $90^{\circ}\text{C}$ 、吹き出し速度 $5\text{m}/\text{s}$ )を再開し、熱収縮応力を検出・測定する。

(5) チャートから最大値を読み取り、これを最大熱収縮応力値( $\text{MPa}$ )とする。

【0065】フィルムの最大熱収縮応力値が $3.0\text{MPa}$ 未満では、フィルムの収縮応力不足による外観不良が発生し、フィルムの機械的強度の不足により、耐破れ性悪化の問題が発生するため好ましくない。最大熱収縮応力値のより好ましい下限は $3.5\text{MPa}$ 、さらに好ましい下限は $4.0\text{MPa}$ である。また、上記のように測定された最大熱収縮応力値から、平均値を算出し、長尺フィルムの最大熱収縮応力値の変動を求める。最大熱収縮

応力値の変動幅が、平均値 $\pm 0.5\text{MPa}$ 以上 $\pm 1.0\text{MPa}$ 以内の場合には、被覆収縮させる工程での調整により不良率を低減させることができる。さらに最大熱収縮応力値の変動が平均値 $\pm 0.5\text{MPa}$ 未満の場合には、工程調整も不要となり、収縮仕上がり性が非常に優れたラベル、袋等が得られる。この最大熱収縮応力値変動は、最大熱収縮応力値の平均値 $\pm 0.4\text{MPa}$ 以内の範囲であるとさらに好ましい。なお、最大熱収縮応力値の平均値自体は、 $4.0\text{MPa}$ 以上が好ましい。より好ましい下限は $4.5\text{MPa}$ 、さらに好ましい下限は $5.0\text{MPa}$ である。

【0066】要件(8)は、要件(1)に記載の各試料切り出し部から、 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ に切り出された各試料について、 $85^{\circ}\text{C}$ の温水中に $10$ 秒浸漬して引き上げ、次いで $25^{\circ}\text{C}$ の水中に $10$ 秒浸漬して引き上げたとき、全ての試料の最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率が $7\%$ 以下であり、これらの直交方向の熱収縮率の平均値を算出したときに、全ての試料の直交方向熱収縮率がこの平均値の $\pm 2\%$ 以内の範囲に収まっている、というものである。

【0067】この要件(8)は、特に、「タテヒケ」と呼ばれる外観不良を起さないフィルムについての要件である。ここで、タテヒケとは、収縮後のラベルの長さが不揃いになることで、ペットボトル等に被覆収縮させた後のラベルの上端縁が下向きに湾曲するラインを描いたり、下端縁が上向きに湾曲ラインを描いたりする外観不良をいう。

【0068】この最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率(直交方向熱収縮率)が $7\%$ を超えると、タテヒケによる外観不良が発生しやすい。より好ましい直交方向熱収縮率は $6\%$ 以下、さらに好ましくは $5\%$ 以下である。

【0069】また、1本の熱収縮性フィルムロールの最大収縮方向に直交方向熱収縮率の変動を、直交方向熱収縮率の平均値の $\pm 2\%$ 以内の範囲に収めることで、1個、1個のラベル、袋等の熱収縮変動が小さくなるため、被覆収縮させる工程でのタテヒケのばらつきによる外観不良が低減し、製品の不良率を激減させることができる。直交方向熱収縮率の変動度合いは、平均熱収縮率の $\pm 1.8\%$ 以内であることがより好ましく、 $\pm 1.5\%$ 以内がさらに好ましく、 $\pm 1\%$ 以内が最も好ましい。

【0070】要件(1)に加えて、上記要件(6)～(8)のいずれかを満足する長尺フィルムは、フィルムの熱収縮挙動の変動が小さいので、熱収縮工程における収縮不足、収縮斑、白化、シワ、歪み、タテヒケ等の不良の発生頻度が非常に小さくなる。フィルムが、要件(1)と共に、要件(6)または(7)と、要件(8)とを満足することがより好ましく、要件(6)～(8)のいずれも満足するフィルムであることがさらに好ましい。

【0071】また、フィルム組成の変動が小さいこと

が、熱収縮挙動の変動を抑えるためには好ましいので、要件(1)と共に、前記要件(2)～(5)のいずれかと、上記要件(6)～(8)のいずれかを満足するフィルムがより好ましい。また、要件(1)と、要件(2)～(5)のうちの2要件以上と、要件(6)～(8)の2要件以上を満足するフィルムがさらに好ましく、要件(1)～(8)の全てを満足するフィルムが最も好ましい。

【0072】次に、全長に亘って均一な組成や熱収縮挙動を示す長尺フィルムの好ましい製造方法を説明する。

【0073】一般に、熱収縮性ポリエステル系フィルムは、熱収縮特性と強度等を両立させる観点から、2種以上の種類・組成の異なるポリマーをブレンドしたり、共重合モノマー成分を複数にする等して、主たる構成ユニット以外に副次的構成ユニットを原料ポリマー中に導入して、得られるフィルムの特性を変化させる手法が採用されている。このとき、1以上の副次的構成ユニットをフィルム中に含有させる手段としては、共重合を行ってこの共重合ポリマーを単独使用する方式と、異なる種類のホモポリマーあるいは共重合ポリマーをブレンドする方式がある。

【0074】共重合ポリマーを単独使用する方式では、ロールに巻回された長尺フィルムにおいてフィルム組成の変動はほとんど起こらないため、少なくとも本発明の要件(2)～(5)を満足するフィルムロールは得られやすいが、延伸条件によって熱収縮挙動がばらつくことがあり、(6)～(8)の要件を満足するフィルムロールは得られない。

【0075】一方、ブレンド方式では、ブレンド比率を変更するだけでフィルムの特性を容易に変更でき、多品種のフィルムの工業生産にも対応できるため、工業的には広く行われている。そして、このようなポリマーブレンドの場合に、1本のロールに巻かれるフィルムの組成変動や物性変動が大きくなることが見出されているため、本発明で規定する各要件を満足するフィルムロールを得るには、下記の手法を用いることが好ましい。

#### 【0076】①チップ形状の均一化

ブレンド方式では、通常、組成の異なる複数の原料ポリマーチップをホッパ内でブレンドした後、押出機内へチップ混合物を導入し、ポリマーを熔融混練して押出して、フィルム化する。例えば、原料となるポリマーが3種類ある場合、3個のホッパにそれぞれのポリマーチップを連続式あるいは間欠式に供給し、必要に応じて緩衝ホッパを介して、最終的には、押出機直前あるいは直上のホッパ(便宜上「最終ホッパ」という)で3種類のポリマーチップを混ぜながら、押出機の押出量に合わせて原料チップを定量的に押出機に供給してフィルムを形成するのである。ところが、最終ホッパの容量あるいは形状によっては、最終ホッパ内のチップ量が多い場合と残量が少なくなった場合に、最終ホッパから押出機へと供

給されるチップの組成が異なってくるという原料偏析の現象が発生していることが本発明者等によって見出された。この問題は、各種ポリマーチップの形状あるいは比重が異なっている場合、特に、顕著に現れる。その結果、長尺フィルムのポリマー組成が変動してしまうのである。

【0077】従って、使用量の最も多いポリマーと、このポリマーとは組成の異なる他のポリマー1種以上を混合して熔融押出する工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを製造する際に、前記各要件を満足するようなフィルム物性の変動の少ないフィルムを得るためには、フィルムを構成するポリマーの組成変動を低減する手段として、使用する複数種のポリマーチップの形状を合わせて、最終ホッパ内での原料偏析現象を抑止することが好ましい。

【0078】ポリエステルフィルムの原料チップを製造するには、通常、重合後、熔融状態のポリマーを重合装置からストランド状で取り出し、直ちに水冷した後、ストランドカッターでカットする方法が採用されている。このため、ポリエステルのチップは、通常、断面が楕円形の楕円柱状となる。このとき、使用量の最も多いポリマーチップに混合される他のポリマーの原料チップとして、使用量の最も多いポリマーの原料チップの断面楕円の平均長径(mm)、平均短径(mm)および平均チップ長さ(mm)に対して、それぞれ $\pm 20\%$ 以内の範囲であるものを用いれば、上記原料偏析を低減させ得ることを突き止めた。これらの平均値がそれぞれ $\pm 15\%$ 以内の範囲のものを用いることがより好ましい。

【0079】チップの大きさに違いがあると、最終ホッパ内をチップの混合物が落下していくときに、小さいチップは先に落下し易いため、最終ホッパ内のチップ残量が少なくなると、大きいチップの比率が多くなって、これが原料偏析の原因になるのである。しかし、上記範囲内のチップを用いることで、これらの原料偏析を低減させることができ、フィルム組成の均一な長尺フィルムを得ることができる。

#### 【0080】②ホッパ形状の適正化

フィルムを得るに当たっては押出機が用いられるが、最終ホッパ形状の適正化も、組成が均一な長尺フィルムを得るための好ましい手段である。すなわち、漏斗状ホッパの傾斜角が $65^\circ$ より小さいと、小さいチップのみが先に落下してしまつて、原料偏析の原因になるからである。傾斜角が $65^\circ$ 以上のホッパを用いることで、大きいチップも小さいチップと同様に落とし易くすることができ、内容物(チップ)の上端部が水平面を保ちつつホッパ内を下降していくため、原料偏析の低減に役立つ。より好ましい傾斜角は $70^\circ$ 以上である。なお、ホッパの傾斜角とは、漏斗状の斜辺と、水平な線分との間の角度である。最終ホッパの上流に複数のホッパを使用してもよく、この場合、いずれのホッパにおいても、傾斜角

を $65^{\circ}$ 以上、より好ましくは $70^{\circ}$ 以上とするとよい。

#### 【0081】③ホッパ容量の適正化

ホッパ内での原料偏析を低減する手段として、ホッパの容量を適正化することも好ましい手段である。ホッパの適正な容量としては、押出機の1時間当たりの吐出量の $15\sim 120$ 質量%の範囲内である。この吐出量の $15$ 質量%程度以上の容量がホッパにないと原料の安定供給が難しいこと、また大きすぎるホッパでは、原料チップ混合物が長時間に亘ってホッパ内に留まることとなつて、その間にチップの偏析が生じるおそれがあること、等が、ホッパ容量を上記範囲内とする理由である。ホッパの容量は押出機の1時間当たりの吐出量の $20\sim 100$ 質量%の範囲内がより好ましい。

#### 【0082】④微粉体の低減

組成が均一な長尺フィルムを得るためには、使用する原料チップの削れ等により発生する微粉体の比率を低減することも好ましい手段である。微粉体が原料偏析の発生を助長するので、工程内で発生する微粉体を除去して、ホッパ内に含まれる微粉体の比率を低減することが好ましい。含まれる微粉体の比率は、原料チップが押出機に入るまでの全工程を通じて、原料 $100$ 質量%中、 $1$ 質量%以内に制御することが好ましく、 $0.5$ 質量%以内に制御することがさらに好ましい。具体的には、ストランドカッターでチップを製造した後に、篩を通す方法、原料チップを空送等する場合にサイクロン式エアフィルタを通す方法等により、微粉体を除去すればよい。

#### 【0083】⑤延伸工程におけるフィルムの表面温度の均一化

長尺フィルムの熱収縮挙動を変動させる要因には、前述のフィルムを構成するポリマー成分の組成変動の他に、フィルムを延伸する際の工程変動も挙げられる。すなわち、長尺フィルムの熱収縮率変動を低減するには、フィルムを延伸する工程での温度変動を抑止して、フィルムの表面温度の変動幅をできるだけ低減することが好ましい。

【0084】ポリエステルフィルムの場合、テンターを用いて横方向に1軸延伸する際には、延伸前の予備加熱工程、延伸工程、延伸後の熱処理工程、緩和処理、再延伸処理工程等がある。特に、予備加熱工程、延伸工程および延伸後の熱処理工程において、任意ポイントにおいて測定されるフィルムの表面温度の変動幅が、平均温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内に制御することは、熱収縮挙動の均一化のための好ましい手段である。平均温度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内であればさらに好ましい。

【0085】予備加熱工程と延伸工程と延伸後の熱処理工程での温度変動は、熱収縮率（最大収縮方向および直交方向）や最大熱収縮応力値の変動に大きく影響を及ぼす。従って、これらの工程でのフィルムの表面温度の変動幅が小さいと、フィルム全長に亘って同一温度で延伸

や熱処理されることになって、熱収縮挙動が均一化する。もちろん、緩和処理や再延伸処理工程においても、フィルムの表面温度の変動幅が小さいことが好ましい。

【0086】フィルム表面温度の変動を小さくするには、例えば、フィルムを加熱する熱風の風速を制御できるようにインバーターを取り付けた風速変動抑制設備を用いたり、熱源に $500\text{ kPa}$ 以下（ $5\text{ kgf/cm}^2$ 以下）の低圧蒸気を使用して、熱風の温度変動を抑制できる設備等を用いるとよい。

【0087】任意ポイントにおいて測定されるフィルムの表面温度の変動幅とは、例えば延伸工程に入ってから $2\text{ m}$ 経過したところで、フィルム製造中、連続的にフィルム表面温度を、例えば赤外式の非接触表面温度計で測定した場合の変動幅をいう。1ロール分のフィルム製造が終了した時点で、平均温度が算出できるので、フィルム表面温度の変動幅が、平均温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内であれば、フィルムの定常領域の全長に亘って同条件で延伸されていることとなり、熱収縮挙動の変動も小さくなる。

【0088】長尺フィルムの組成を均一化するだけであれば、上記手段①～④のいずれかを採用すればよい。4つの手段のうち2つ以上を併用することがより好ましく、①～④の全てを採用することがさらに好ましい。従って、手段④によって微粉体を低減し、手段①に規定されるサイズの原料チップを用い、手段②の傾斜角が $65^{\circ}$ 以上で、かつ容量が手段③を満足するホッパを用いて、各原料チップを混合した後、連続的に押出機へ定量供給し、吐出量を制御しながら、フィルムを製膜することが望ましい。また、原料チップは予め混合した後、いくつもの中間（緩衝）ホッパを介して、最終ホッパおよび押出機に供給してもよい。複数種の原料チップを混合する際には、原料チップを連続的に定量供給できる装置を用いてホッパ内で混合する方法、あるいは、ブレンダー等を使用して事前に混合する方法等があるが、後者の場合には、混合物の排出時に原料偏析が発生しないように、原料チップサイズ等に留意することが好ましい。

【0089】長尺フィルムの熱収縮挙動の変動を抑えるためには、上記手段①～④に加え、さらに、上記手段⑤を採用することが好ましい。

【0090】具体的なポリエステルフィルムの製造例を説明する。まず、手段①を満足する大きさに制御した原料チップを、ホッパドライヤー、パドルドライヤー等の乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥し、 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度でフィルム状に押出す。あるいは、未乾燥のポリエステル原料をベント式押出機内で水分を除去しながら同様にフィルム状に押出す。押出しに際してはTダイ法、チューブラ法等、既存のどの方法を採用しても構わない。押出し後は、キャストイングロールで冷却して（急冷）未延伸フィルムを得る。なお、この「未延伸フィルム」には、フィルム送りのために必要な張力が作用したフィルムも含まれるものとする。

【0091】この未延伸フィルムに対して延伸処理を行う。延伸処理は、上記キャストイングロール等による冷却後、連続して行ってもよいし、冷却後、一旦ロール状に巻き取って、その後行ってもよい。

【0092】本発明の目的を達成するには、最大収縮方向がフィルム横（幅）方向であることが、生産効率上実用的であるので、以下、主収縮方向を横方向とする場合の延伸法の例を示す。なお、最大収縮方向をフィルム縦（長手）方向とする場合も、下記方法における延伸方向を $90^\circ$  変える等、通常の操作に準じて延伸することができる。

【0093】また、目的とする熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚み分布を均一化させることに着目すれば、テンター等を用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立って予備加熱工程を行うことが好ましく、この予備加熱工程では、熱伝導係数が $0.0013$  カロリー/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$  以下となるように、低風速で、フィルム表面温度が $T_g + 0^\circ\text{C} \sim T_g + 60^\circ\text{C}$  の範囲内のある温度になるまで加熱を行うことが好ましい。

【0094】横方向の延伸は、 $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g + 40^\circ\text{C}$  の範囲内の所定温度で、 $2.3 \sim 7.3$  倍、好ましくは $2.5 \sim 6.0$  倍に延伸する。その後、 $60^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$  の範囲内の所定温度で、 $0 \sim 15\%$  の伸張あるいは $0 \sim 15\%$  の緩和をさせながら熱処理し、必要に応じて $40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$  の範囲内の所定温度でさらに熱処理をして、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得る。この横延伸工程においては、前記したようにフィルム表面温度の変動を小さくすることのできる設備を使用することが好ましい。

【0095】延伸の方法としては、テンターでの横1軸延伸ばかりでなく、縦方向に $1.0$  倍 $\sim 4.0$  倍、好ましくは $1.1$  倍 $\sim 2.0$  倍の延伸を施してもよい。このように2軸延伸を行う場合は、逐次2軸延伸、同時2軸延伸のいずれでもよく、必要に応じて、再延伸を行ってもよい。また、逐次2軸延伸においては、延伸の順序として、縦横、横縦、縦横縦、横縦横等のいずれの方式でもよい。これらの縦延伸工程あるいは2軸延伸工程を採用する場合においても、横延伸と同様に、予備加熱工程、延伸工程等において、フィルム表面温度の変動をできるだけ小さくすることが好ましい。

【0096】延伸に伴うフィルムの内部発熱を抑制し、幅方向のフィルム温度斑を小さくする点に着目すれば、延伸工程の熱伝達係数は、 $0.0009$  カロリー/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$  以上とすることが好ましい。 $0.0013 \sim 0.0020$  カロリー/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$  がより好ましい。

【0097】本発明のフィルムロールでは、熱収縮工程において、低温から高温までの幅広い温度域において優れた収縮仕上がり性を有し、特に比較的低温域においても収縮斑、白化、シワ、歪みが少ない収縮仕上がり外観

を得ることができ、また美麗な光沢感や透明性を得ることができることから、ポリエステル系樹脂から製造されるフィルムを採用する。

【0098】ポリエステル系樹脂としては、多価カルボン酸成分として、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、これらのエステル形成性誘導体の1種以上を用い、多価アルコール成分と重縮合した公知の（共重合）ポリエステルを用いることができる。芳香族ジカルボン酸として、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-1, 4-もしくは-2, 6-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等が挙げられる。また脂肪族ジカルボン酸としては、ダイマー酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、シュウ酸、コハク酸等が挙げられる。また、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の多価のカルボン酸を、必要に応じて併用してもよい。中でも、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-1, 4-もしくは-2, 6-ジカルボン酸が好ましい。また、エステル形成性誘導体としては、ジアルキルエステル、ジアリールエステル、酸ハライド等の誘導体が挙げられる。

【0099】多価アルコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ダイマージオール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等のアルキレングリコール、ビスフェノール化合物またはその誘導体のアルキレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。また、ポリエステルの合成には、 $\epsilon$ -カプロラクトンも使用可能である。

【0100】ポリエステルの主たる構成ユニットは、フィルムの耐破れ性、強度、耐熱性等を考慮すれば、エチレンテレフタレートユニットが好ましい。

【0101】一方、副次的構成ユニットとしては、プロピレングリコールを多価アルコール成分とするユニット、イソフタル酸を多価カルボン酸成分とするユニット等のエチレンテレフタレートユニット以外のユニットがいずれも選択可能である。しかし、1, 4-シクロヘキサジメタノールとテレフタル酸からなるユニット、ネオペンチルグリコールとテレフタル酸からなるユニット、1, 4-ブタンジオールとテレフタル酸からなるユニットのいずれかが好ましいものとして挙げられる。これらの副次的構成ユニットがポリエステルに含まれることによって、良好な溶剤接着性が発現すると共に、低温

から高温までの幅広い温度域における熱収縮性が確保でき、美しい収縮仕上がりを得ることができる。特に、

1, 4-シクロヘキサジメタノールやネオペンチルグリコールはポリエステルを非晶化する作用に優れ、熱収縮性を高めることができる。従って、最多副次的構成ユニットは、1, 4-シクロヘキサジメタノールとテレフタル酸からなるユニットかネオペンチルグリコールとテレフタル酸からなるユニットが最も好ましい。これらのユニットを同量として、最多副次的構成ユニットを2種類としてもよい。

【0102】また、1, 4-ブタンジオールとテレフタル酸からなるユニットは、フィルムのガラス転移温度を低下させるため低温での熱収縮性の発現に役立つが、あまり多過ぎるとフィルム強度等が低下することがあるので、最多副次的構成ユニットとするよりも、第2副次的構成ユニットとすることが好ましい。

【0103】上記好適組成のポリエステルフィルムを得るためには、例えば、

①ポリエチレンテレフタレート (PET) と、ポリシクロヘキサジメチルテレフタレートを組み合わせる、  
 ②ポリエチレンテレフタレート (PET) と、ネオペンチルグリコールとテレフタル酸からなるホモポリエステルの組み合わせる、  
 ③ポリエチレンテレフタレート (PET) と、ポリブチレンテレフタレート (1, 4-ブタンジオールとテレフタル酸とからなるホモポリエステル) を組み合わせる、  
 ④上記4種類のホモポリエステルの組み合わせる、  
 ⑤PETと、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノールおよび1, 4-ブタンジオールよりなる群から選択される1種以上のジオールからなる混合ジオール成分 (必要によりエチレングリコールも加えてもよい) とテレフタル酸とからなる共重合ポリエステルとを組み合わせる、等の方法が採用できる。すなわち、ホモポリエステルまたは共重合ポリエステルのチップをそれぞれ製造して、上記組み合わせ例に従って、チップを混合すればよい。なお、異なる組成のホモポリエステル同士、あるいはホモポリエステルと共重合ポリエステルとを混合しても、相溶性が悪いために起こるフィルムの白化等の問題は起こらない。これは、押出機内での熔融混練工程で原料ポリエステルがかなり加熱されるため、それぞれのポリエステルの間でエステル交換反応が起こり、押出機から押し出されるときには、同じような組成の共重合ポリエステルの混合物に変性してしまうからである。このことは、フィルムのT<sub>g</sub>を示すピークが一つしか観察されないことから確認されている。

【0104】ポリエステルは常法により溶融重合することによって製造できるが、多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とを直接反応させ得られたオリゴマーを重縮合する、いわゆる直接重合法、多価カルボン酸のジメチルエステル体と多価アルコール成分をエステル交換反

応させたのちに重縮合する、いわゆるエステル交換法等が挙げられ、任意の製造法を適用することができる。また、その他の重合方法によって得られるポリエステルであってもよい。ポリエステルの重合度は、固有粘度にして0.3~1.3dl/gのものが好ましい。

【0105】ポリエステルには、着色やゲル発生等の不都合を起こさないようにするため、酸化アンチモン、酸化ゲルマニウム、チタン化合物等の重合触媒以外に、酢酸マグネシウム、塩化マグネシウム等のMg塩、酢酸カルシウム、塩化カルシウム等のCa塩、酢酸マンガン、塩化マンガン等のMn塩、塩化亜鉛、酢酸亜鉛等のZn塩、塩化コバルト、酢酸コバルト等のCo塩を、ポリエステルに対して、各々金属イオンとして300ppm (質量基準、以下同じ) 以下、リン酸またはリン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル等のリン酸エステル誘導体を燐 (P) 換算で200ppm以下、添加してもよい。

【0106】上記重合触媒以外の金属イオンの総量がポリエステルに対し300ppm、またP量が200ppmを超えるとポリマーの着色が顕著になるのみならず、ポリマーの耐熱性や耐加水分解性が著しく低下するため好ましくない。

【0107】このとき、耐熱性、耐加水分解性等の点で、総P量 (P) と総金属イオン量 (M) との質量比 (P/M) は、0.4~1.0であることが好ましい。質量比 (P/M) が0.4未満または1.0を超える場合には、フィルムが着色したり、フィルム中に粗大粒子が混入することがあるため好ましくない。

【0108】上記金属イオンおよびリン酸及びその誘導体の添加時期は特に限定しないが、一般的には、金属イオン類は原料仕込み時、すなわちエステル交換前またはエステル化前に、リン酸類は重縮合反応前に添加するのが好ましい。

【0109】また、必要に応じて、シリカ、二酸化チタン、カオリン、炭酸カルシウム等の微粒子を添加してもよく、さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、抗菌剤等を添加することもできる。

【0110】本発明における熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、幅0.2m以上の熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻き取りコア (芯) に長さ300m以上巻取ったものであることが好ましい。幅が0.2mに満たないフィルムのロールは、工業的に利用価値の低いものであり、また、長さ300mに満たないフィルムロールは、フィルムの巻長が少ないために、フィルムの全長に亘る組成や熱収縮挙動の変動が小さくなるので、本発明の効果が発現しにくくなる。熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの幅は0.3m以上がより好ましく、0.4m以上がさらに好ましい。また、ロールに巻回される熱収縮性ポリエステル系フィルムの長さは400m以上がより好ましく、500m以上がさらに好ましい。

【0111】フィルムロールの幅および巻長の上限は特に制限されるものではないが、取扱いのしやすさから、一般的には幅1.5m以下、巻長はフィルム厚み45 $\mu$ mの場合に6000m以下が好ましい。また、巻取りコアとしては、通常、3インチ、6インチ、8インチ等のプラスチックコア、金属製コアあるいは紙管を使用することができる。

【0112】また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを構成するフィルムの厚みは特に限定するものではないが、例えばラベル用熱収縮性ポリエステル系フィルムとしては、10～200 $\mu$ mが好ましく、200～1000 $\mu$ mがさらに好ましい。

【0113】

【実施例】以下、以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施する場合は、本発明に含まれる。なお、実施例および比較例で得られたフィルムの物性の測定方法は、以下の通りである。

【0114】(1) 定常領域の確認と試料切り出し部の設定

後述する実施例および比較例で得られた長さ1000mのフィルムが巻回されたフィルムロールについて、フィルムの第2端部(巻き終り部)から20m間隔で5点試料を切出し、フィルムの第1端部(巻き始め部)から200m内側の部分から前記第1端部に向けて20m間隔で5点の試料を切出し、これら試料の最大収縮方向の熱収縮率(後述)を測定した。各試料の熱収縮率は、20%以内の幅に収まっていた。しかもフィルムの製造中、製造・延伸工程は安定していた。従って各フィルムロールは、フィルムの全長に亘って定常領域に該当していることが確認された。

【0115】また溶剤接着強度測定以外の測定においては、1番目の試料切り出し部をフィルムの第2端部(巻き終り部から0m)とし、最終の試料切り出し部は、フィルムの第1端部(巻き始め部から0m)とし、全部で11箇所の試料切り出し部から試料を採取した。各物性測定においては、各試料切り出し部から10個の試料を切り出し、各試料切り出し部における10個の試料の物性の平均値を、その切り出し部における試料の物性値とした。

【0116】(2) 最多副次的構成ユニットの含有率(モル%)

各試料を、クロロホルムD(ユーリソップ社製)とトリフルオロ酢酸D1(ユーリソップ社製)を10:1(体積比)で混合した溶媒に溶解させて、試料溶液を調製し、NMR(「GEMINI-200」; Varian社製)を用いて、温度23℃、積算回数64回の測定条件で試料溶液のプロトンのNMRを測定した。NMR測定では、所定のプロトンのピーク強度を算出して、多価

アルコール成分100モル%中のネオペンチルグリコール量、1,4-シクロヘキサジメタノール量または1,4-ブタンジオール量、あるいはイソフタル酸量を測定することで、全構成ユニット100モル%中の最多副次的構成ユニットの含有率(モル%)を測定した。

【0117】表2には各構成ユニットの理論計算値を示した。また、表3において、平均値(A)は測定した試料全ての最多副次的構成ユニットの含有率(モル%)の平均値を、最大値(Bmax)は各切り出し部の試料のうちの含有率の最大値を、最小値(Bmin)は各切り出し部の試料の含有率の最小値をそれぞれ示し、平均値との差も示した。

【0118】(3) 第2副次的構成ユニットの含有率(モル%)

最多副次的構成ユニットの含有率と同様にして測定した。結果を表4に示した。

【0119】(4) 溶剤接着強度

フィルムロールのフィルムを全長に亘って幅273mmにスリットして、再びロール状に巻回し、温度30 $\pm$ 1℃、相対湿度85 $\pm$ 2%に制御した環境内に250時間保管した。続いて、これに東洋インキ製造社製の草色、金色、白色のインキで3色印刷した後、チューブ成形装置を用いて、フィルムの片端の片面の端縁から少し内側に1,3-ジオキソランを2 $\pm$ 1mm幅で塗布し(塗布量: 3.0 $\pm$ 0.3g/mm<sup>2</sup>)、直ちにフィルムを丸めて端部を重ね合わせて接着し、チューブに加工した(加工速度: 80mm/分)。このチューブを平らに潰した状態で巻き取ってロール状とした。

【0120】上記のチューブロールから、試料を切り出す。1番目の試料切り出し部は、チューブの巻き終わり部分(巻き終わりから0m)とする。また、最終の切り出し部は、チューブの巻き始め部分(巻き始めから0m)とし、全部で11試料採取した。各試料切り出し部から得たチューブ状試料を、接着箇所が中央になるように切り開いて、フィルム状試料とした。このフィルム状試料から、長さ100mm、幅15mmのフィルム状試験片(n=10)を切り出して、このフィルム状試験片を、チャック間距離を50mmにセットした引張試験機(ボールドウィン社製「STM-T」)に、溶剤接着部がチャック同士の中央に位置するようにセットして、温度23℃、引張速度200mm/分の条件で引張試験を行い、接着部分の剥離強度を測定し、これを溶剤接着強度とした。結果を表5に示した。

【0121】(5) ガラス転移温度

試料10 $\pm$ 1mgを温度300℃で2分間加熱し、直ちに液体窒素に入れて急冷した後、セイコー電子工業(株)製のDSC装置(型式: DSC220)を用いて、温度-40℃から300℃まで速度20℃/分で昇温し、DSC曲線を測定し、ガラス転移温度(℃)を求めた。ガラス転移温度(Tg)は、前記DSC曲線にお



ける吸熱開始カーブの前後に引いた接線の交点とした。結果を表6に示した。

#### 【0122】(6) 最大収縮方向の熱収縮率

フィルムを長手方向およびその直交方向に沿うように10cm×10cmの正方形に裁断し、85℃±0.5℃の温水中に、無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、直ちに25℃±0.5℃の水中に10秒浸漬した後、試料の縦および横方向の長さを測定し、下記式に従って求めた。

熱収縮率(%) = 100 × (収縮前の長さ - 収縮後の長さ) ÷ (収縮前の長さ)

最も収縮率の大きい方向を最大収縮方向とした。結果を表7に示した。

#### 【0123】(7) 収縮仕上がり性

(4) で作成したチューブのうち、溶剤接着強度測定に用いなかった部分のチューブを全量裁断して、熱収縮性フィルムラベルを作成した。0.9L角形ペットボトルに熱収縮性フィルムラベルを装着して、フジ・アステック社製のスチームトンネル(型式:SH-1500-L)に、トンネル通過時間10秒、1ゾーン温度/2ゾーン温度=80℃/90℃の条件で作成したラベル全量を通過させ、収縮仕上がり性を目視で判定した。収縮仕上がり性は5段階評価で行い、5:仕上がり性最良、4:仕上がり性良、3:欠点少し有り(2ヶ所以内)、2:欠点有り(3~5ヶ所)、1:欠点多い(6ヶ所以上)、として、4以上を合格レベル、3以下のものを不良とし、下記式に従って収縮仕上がり不良率(%)を求めた。ここで欠点とは、シワ、ラベル端部折れ込み、色斑、収縮不足である。結果を表7に併記した。

収縮仕上がり不良率 = 100 × 不良サンプル数 ÷ 全サンプル数

#### 【0124】(8) 最大熱収縮応力値

最大収縮方向の長さが200mm、幅20mmの試料を用意し、熱風式加熱炉を備えた引張試験機(東洋精機製「テンシロン」)の加熱炉内に90℃に加熱しておき、送風を止め、加熱炉内に試料をセットする。チャック間距離は100mm(一定)とする。加熱炉の扉を速やかに閉めて、送風(90℃、吹き出し速度5m/s)を再開し、熱収縮応力を検出・測定する。チャートから最大値を読み取り、これを最大熱収縮応力値(MPa)とした。結果を表8に示した。

【0125】(9) 最大収縮方向の直交方向の熱収縮率  
(6)の最大収縮方向の熱収縮率の測定において、最大収縮方向に直交する方向においても熱収縮率を求めた。結果を表9に示した。

#### 【0126】合成例1(ポリエステルの合成)

攪拌機、温度計および部分環流式冷却器を備えたステンレススチール製オートクレーブに、ジカルボン酸成分としてジメチルテレフタレート(DMT)100モル%と、ジオール成分として、エチレングリコール(EG)

68モル%とネオペンチルグリコール(NPG)32モル%を、多価アルコールがモル比でメチルエステルの2.2倍になるように仕込み、エステル交換触媒として酢酸亜鉛を0.05モル%(酸成分に対して)と、重縮合触媒として三酸化アンチモン0.025モル%(酸成分に対して)添加し、生成するメタノールを系外へ留去しながらエステル交換反応を行った。その後、280℃で26.7Paの減圧条件下で重縮合反応を行った。得られたポリエステルを熔融状態で重合装置からストランド状で取り出し、直ちに水冷し、その後、ストランドカッターでカットして、原料チップAを得た。またカット条件を変えて、比較例用の少し小さいチップを作成した。これを原料チップBとした。チップAおよびチップBの極限粘度は、0.70dl/gであった。

【0127】なお、極限粘度は、チップ0.1gを精秤し、25mlのフェノール/テトラクロロエタン=3/2(質量比)の混合溶媒に溶解した後、オストワルド粘度計で30±0.1℃で測定した。極限粘度[η]は、下式(Huggins式)によって求められる。

#### 【0128】

【数1】

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k[\eta]^2 C$$

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

【0129】ここで、 $\eta_{sp}$ :比粘度、 $t_0$ :オストワルド粘度計を用いた溶媒の落下時間、 $t$ :オストワルド粘度計を用いたフィルム溶液の落下時間、 $C$ :フィルム溶液の濃度である。なお、実際の測定では、Huggins式において $k=0.375$ とした下記近似式で極限粘度を算出した。

#### 【0130】

【数2】

$$\eta_r = \eta_{sp} + 1 = \frac{t}{t_0}$$

$$[\eta] = \frac{1}{1.6} \left\{ (\eta_r - 1) + 3 \times \ln \eta_r \right\}$$

【0131】ここで、 $\eta_r$ :相対粘度である。

#### 【0132】合成例2

合成例1と同様な方法により、表1に示す仕込み組成で、ポリエステル原料チップC~Lを得た。チップFとチップGは同じポリエステルでチップのカット条件を変えたものである。チップGが比較例用のすこし小さいチップである。また、表中、CHDMは1,4-シクロヘ

キサジメタノールで、BDは1，4-ブタンジオール、DEGはジエチレングリコールの略記である。それぞれのポリエステルの極限粘度は、チップCが0.72 dl/g、チップDが1.20 dl/g、チップEが1.20 dl/g、チップFとGが0.80 dl/g、チップHが0.72 dl/g、チップIが1.20 dl/g、チップJが0.79 dl/g、チップKが0.75 dl/g、チップLが0.70 dl/gであった。

#### 【0133】実施例1および実施例6

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表1に示したように、チップAを60質量%、チップDを25質量%および15質量%のチップEを、押出機直上のホッパに、定量スクリュフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、280℃で単軸式押出機で溶融押出しし、その後急冷して、厚さ180 μmの未延伸フィルムを得た。フィルムの原料ポリエステルの構成ユニットの内訳（理論含有率）を表2に示した。表2中、TPAはテレフタル酸である。ホッパは、原料チップが150 kg入る容量を有しており、押出機の吐出量は、1時間あたり450 kgであった。また、ホッパの傾斜角は70°であった。

【0134】上記未延伸フィルムを長さ方向に2等分することで、2本の未延伸フィルムロールを得た。各未延伸フィルムについて、105℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に78℃で4.0倍延伸し、続いて80℃で10秒間熱処理を行って、厚さ45 μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムをそれぞれ1000 m以上に亘って連続的に製膜した。ここで、実施例1においては、フィルムを連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、予熱工程で平均温度±1.0℃、延伸工程で平均温度±2.5℃、熱処理工程で平均温度±2.0℃の範囲内であった。また、実施例6においては、フィルム表面温度の変動幅を、予熱工程で平均温度±0.5℃、延伸工程で平均温度±0.4℃、熱処理工程で平均温度±0.5℃の範囲内に制御した。なお、フィルムの表面温度は、赤外式の非接触表面温度計を用いて測定した（以下の実施例、比較例でも同じ）。

【0135】得られた各フィルムを幅0.4 m、長さ1000 mにスリットして、3インチ紙管に巻き取り、熱収縮性フィルムロールを得た。実施例1についてのフィルムロールのフィルムの物性値（1）～（4）については表3～5に、実施例1および実施例6についてのフィルムの物性値（5）～（9）については表6～9に示した。

#### 【0136】実施例2および実施例7

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表1に示したように、75質量%のチップCと、10質量%のチップDおよび15質量%のチップEを、押出機直上のホッパに定量スクリュフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、280℃で単

軸式押出機で溶融押出しし、その後急冷して、厚さ180 μmの未延伸フィルムを得た。原料ポリエステルの構成ユニットは表2の通りである。ホッパは、原料チップが100 kg入る容量を有しており、押出機の吐出量は、1時間あたり450 kgであった。また、ホッパの傾斜角は70°であった。

【0137】上記未延伸フィルムを長さ方向に2等分することで、2本の未延伸フィルムロールを得た。各未延伸フィルムについて、100℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に80℃で4.0倍延伸し、続いて83℃で10秒間熱処理を行って、厚さ45 μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムをそれぞれ1000 m以上に亘って連続的に製膜した。フィルムを連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、実施例2では、予熱工程で平均温度±1.0℃、延伸工程で平均温度±2.5℃、熱処理工程で平均温度±2.0℃の範囲内であった。また、実施例7では、予熱工程で平均温度±0.6℃、延伸工程で平均温度±0.5℃、熱処理工程で平均温度±0.8℃の範囲内に制御した。得られた各フィルムを幅0.4 m、長さ1000 mにスリットして、3インチ紙管に巻き取り、熱収縮性フィルムロールを得た。実施例2についてのフィルムロールのフィルムの物性値（1）～（4）については表3～5に、実施例2および実施例7についてのフィルムの物性値（5）～（9）については表6～9に示した。

#### 【0138】実施例3および実施例8

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表1に示したように、チップFを75質量%、チップHを10質量%および15質量%のチップIを、押出機直上のホッパに定量スクリュフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、280℃で単軸式押出機で溶融押出しし、その後急冷して、厚さ180 μmの未延伸フィルムを得た。原料ポリエステルの構成ユニットは表2の通りである。ホッパは、原料チップが100 kg入る容量を有しており、押出機の吐出量は、1時間あたり450 kgである。また、ホッパの傾斜角は70°であった。

【0139】上記未延伸フィルムを長さ方向に2等分し、2本の未延伸フィルムロールを得た。各未延伸フィルムについて、100℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に82℃で4.0倍延伸し、続いて80℃で10秒間熱処理を行って、厚さ45 μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを1000 m以上に亘って連続的に製膜した。フィルムを連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、実施例3では、予熱工程で平均温度±1.0℃、延伸工程で平均温度±2.5℃、熱処理工程で平均温度±2.0℃の範囲内であった。また、実施例8では、予熱工程で平均温度±0.6℃、延伸工程で平均温度±0.5℃、熱処理工程で平均温度±0.5℃の範囲内に制御した。得られた各フィルムを幅0.4 m、

長さ1000mにスリットして、3インチ紙管に巻き取り、熱収縮性フィルムロールを得た。実施例3についてのフィルムロールのフィルムの物性値(1)～(4)については表3～5に、実施例3および実施例8についてのフィルムの物性値(5)～(9)については表6～9に示した。

#### 【0140】実施例4および実施例9

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表1に示したように、チップFを54質量%、チップHを36質量%および10質量%のチップIを、押出機直上のホッパに、定量スクリュフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、280℃で単軸式押出機で溶融押出しし、その後急冷して、厚さ180μmの未延伸フィルムを得た。原料ポリエステルの構成ユニットは表2の通りである。ホッパは、原料チップが100kg入る容量を有しており、押出機の吐出量は、1時間あたり450kgである。また、ホッパの傾斜角は70°であった。

【0141】上記未延伸フィルムを長さ方向に2等分し、2本の未延伸フィルムロールを得た。各未延伸フィルムについて、100℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に82℃で4.0倍延伸し、続いて83℃で10秒間熱処理を行って、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムをそれぞれ1000m以上に亘って連続的に製膜した。フィルムを連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、実施例4では、予熱工程で平均温度±1.0℃、延伸工程で平均温度±2.5℃、熱処理工程で平均温度±2.0℃の範囲内であった。また、実施例9では、予熱工程で平均温度±0.6℃、延伸工程で平均温度±0.5℃、熱処理工程で平均温度±0.5℃の範囲内に制御した。得られた各フィルムを幅0.4m、長さ1000mにスリットして、3インチ紙管に巻き取り、熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを得た。実施例4についてのフィルムロールのフィルムの物性値(1)～(4)については表3～5に、実施例4および実施例9についてのフィルムの物性値(5)～(9)については表6～9に示した。

#### 【0142】実施例5および実施例10

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表1に示したように、チップJを69質量%、チップKを6質量%および25質量%のチップLを、押出機直上のホッパに、定量スクリュフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、280℃で単軸式押出機で溶融押出しし、その後急冷して、厚さ180μmの未延伸フィルムを得た。原料ポリエステルの構成ユニットは表2の通りである。ホッパは、原料チップが150kg入る容量を有しており、押出機の吐出量は、1時間あたり400kgである。また、ホッパの傾斜角は75°であった。上記フィルムの冷却は、押出機とキャストロールとの間に電極を配設し、電極とキャ

スティングロールとの間に電圧を印加して、静電的にフィルムをロールに密着させることにより行った。

【0143】上記未延伸フィルムを長さ方向に2等分し、2本の未延伸フィルムロールを得た。各未延伸フィルムについて、98℃で15秒間予熱した後、テンターを用いて横方向に80℃で4.0倍延伸し、その後80℃で10秒間熱処理して、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムをそれぞれ1000m以上に亘って連続的に製膜した。フィルムを連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、実施例5では、予熱工程で平均温度±1.0℃、延伸工程で平均温度±2.5℃、熱処理工程で平均温度±2.5℃の範囲内であった。また、実施例10では、予熱工程で平均温度±0.5℃、延伸工程で平均温度±0.5℃、熱処理工程で平均温度±0.6℃の範囲内に制御した。得られた各フィルムを幅0.5m、長さ1000mにスリットして、3インチ紙管に巻き取り、熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを得た。実施例5についてのフィルムロールのフィルムの物性値(1)～(4)については表3～5に、実施例5および実施例10についてのフィルムの物性値(5)～(9)については表6～9に示した。

#### 【0144】比較例1

表1に示した配合、すなわち、チップB60質量%、チップD25質量%、チップE15質量%を事前に混合し、その後予備乾燥した。原料チップが400kg入り、ホッパの傾斜角が60°である同一の形状のホッパを4個直列に並べて一番上流のホッパにチップ混合物を入れ、2個目、3個目、4個目(最終ホッパ)の各ホッパへと移動させたこと以外は、実施例1と同様にして、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムが1000m巻回された熱収縮性フィルムロールを得た。得られたフィルムロールのフィルムの物性値を表3～9に示す。

#### 【0145】比較例2

チップBとチップDを60:25(質量比)で事前に混合し、その後予備乾燥した。原料チップが400kg入り、ホッパの傾斜角が60°である同一の形状のホッパを5個直列に並べて一番上流のホッパにチップ混合物を入れ、4個目のホッパへと次々と移動させた。押出機直上の5個目のホッパに、上記チップ混合物とチップEが85:15となるように定量フィーダーを使用して連続的に別供給しながらホッパ内で混合した。その後は実施例1と同様にして、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムが1000m巻回されたフィルムロールを得た。得られたフィルムロールのフィルムの物性値を表3～9に示す。

#### 【0146】比較例3

表1に示した配合、すなわち、チップG75質量%、チップH10質量%および15質量%のチップI%を事前に混合し、その後予備乾燥した。原料チップが400kg

g 入り、ホッパの傾斜角が  $60^\circ$  である同一形状のホッパを 3 個直列に並べて一番上流のホッパにチップ混合物を入れ、2 個目、3 個目（最終ホッパ）へと移動させたこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚さ  $45\mu\text{m}$  の熱収縮性ポリエステル系フィルムが  $1000\text{m}$  巻回された熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを得た。得られたフィルムロールのフィルムの物性値を表 3～9 に示す。

#### 【0147】比較例 4

表 1 に示した配合において、75 質量%のチップ G と 10 質量%のチップ H を予備乾燥した後、混合し、原料チ

ップが  $400\text{kg}$  入り、傾斜角が  $60^\circ$  である同一形状のホッパを 4 個直列に並べ、一番上流のホッパにこの混合物を入れた。4 個目の最終ホッパへ、この混合物が 85 質量%、チップ I が 15 質量%となるように定量フィーダーで別々に供給して最終ホッパ内で混合した。後は、実施例 1 と同様にして、厚さ  $45\mu\text{m}$  の熱収縮性ポリエステル系フィルムが  $1000\text{m}$  巻回されたフィルムロールを得た。得られたフィルムロールのフィルムの物性値を表 3～9 に示す。

#### 【0148】

【表 1】

|      | ポリエステル仕込み組成 (モル%) |        |    |     |      | 形状 (平均値) (mm) |      |       | チップ混合比 (質量%) |     |     |     |     |      |    |    |    |
|------|-------------------|--------|----|-----|------|---------------|------|-------|--------------|-----|-----|-----|-----|------|----|----|----|
|      | ジカルボン酸成分          | ジオール成分 |    |     |      | 断面長径          | 断面短径 | チップ長さ | 実施例          |     |     |     |     | 比較例  |    |    |    |
|      |                   | DMT    | EG | NPG | CHDM |               |      |       | BD           | 1,6 | 2,7 | 3,8 | 4,9 | 5,10 | 1  | 2  | 3  |
| チップA | 100               | 68     | 32 | —   | —    | 3.5           | 2.7  | 3.9   | 60           | —   | —   | —   | —   | —    | —  | —  | —  |
| チップB | 100               | 68     | 32 | —   | —    | 2.9           | 2.5  | 2.0   | —            | —   | —   | —   | —   | 60   | 60 | —  | —  |
| チップC | 100               | 64     | —  | 36  | —    | 3.7           | 2.8  | 3.9   | —            | 75  | —   | —   | —   | —    | —  | —  | —  |
| チップD | 100               | 100    | —  | —   | —    | 3.7           | 2.6  | 3.7   | 25           | 10  | —   | —   | —   | 25   | 25 | —  | —  |
| チップE | 100               | —      | —  | —   | 100  | 3.6           | 2.9  | 3.6   | 15           | 15  | —   | —   | —   | 15   | 15 | —  | —  |
| チップF | 100               | 68     | —  | 32  | —    | 3.5           | 2.7  | 3.8   | —            | —   | 75  | 54  | —   | —    | —  | —  | —  |
| チップG | 100               | 68     | —  | 32  | —    | 2.9           | 2.4  | 1.9   | —            | —   | —   | —   | —   | —    | —  | 75 | 75 |
| チップH | 100               | 100    | —  | —   | —    | 3.7           | 2.8  | 3.9   | —            | —   | 10  | 36  | —   | —    | —  | 10 | 10 |
| チップI | 100               | —      | —  | —   | 100  | 3.7           | 2.6  | 3.7   | —            | —   | 15  | 10  | —   | —    | —  | 15 | 15 |
| チップJ | 100               | 68     | —  | 32  | —    | 3.8           | 2.6  | 3.8   | —            | —   | —   | —   | 69  | —    | —  | —  | —  |
| チップK | 100               | 100    | —  | —   | —    | 3.9           | 2.7  | 3.8   | —            | —   | —   | —   | 6   | —    | —  | —  | —  |
| チップL | 100               | —      | —  | —   | 100  | 3.6           | 2.8  | 3.6   | —            | —   | —   | —   | 25  | —    | —  | —  | —  |

#### 【0149】

【表 2】

|       | 各構成ユニットの理論含有率 (モル%) |         |          |        |
|-------|---------------------|---------|----------|--------|
|       | TPA+EG              | TPA+NPG | TPA+CHDM | TPA+BD |
| 実施例 1 | 67.9                | 18.1    | —        | 14.0   |
| 実施例 2 | 59.8                | —       | 25.8     | 14.4   |
| 実施例 3 | 62.6                | —       | 23.1     | 14.3   |
| 実施例 4 | 73.8                | —       | 16.6     | 9.6    |
| 実施例 5 | 52.9                | —       | 23.2     | 23.9   |
| 比較例 1 | 67.9                | 18.1    | —        | 14.0   |
| 比較例 2 | 67.9                | 18.1    | —        | 14.0   |
| 比較例 3 | 62.6                | —       | 23.1     | 14.3   |
| 比較例 4 | 62.6                | —       | 23.1     | 14.3   |

#### 【0150】

【表 3】

|      | 最多副次的構成ユニットとその理論含有率(モル%) |      | 最多副次的構成ユニット含有率(モル%) |           |           |        |        |
|------|--------------------------|------|---------------------|-----------|-----------|--------|--------|
|      |                          |      | 平均値(A)              | 最大値(Bmax) | 最小値(Bmin) | Bmax-A | A-Bmin |
| 実施例1 | TPA+NPG                  | 18.1 | 18.0                | 18.8      | 17.4      | 0.8    | 0.6    |
| 実施例2 | TPA+CHDM                 | 25.8 | 26.6                | 27.8      | 25.6      | 1.2    | 1.0    |
| 実施例3 | TPA+CHDM                 | 23.1 | 25.3                | 25.9      | 24.8      | 0.6    | 0.5    |
| 実施例4 | TPA+CHDM                 | 16.6 | 18.0                | 18.4      | 17.6      | 0.4    | 0.4    |
| 実施例5 | TPA+BD                   | 23.9 | 24.2                | 25.1      | 23.6      | 0.9    | 0.6    |
| 比較例1 | TPA+NPG                  | 18.1 | 18.2                | 22.6      | 14.0      | 4.6    | 4.2    |
| 比較例2 | TPA+NPG                  | 18.1 | 18.0                | 22.6      | 15.0      | 4.2    | 3.0    |
| 比較例3 | TPA+CHDM                 | 23.1 | 25.0                | 27.5      | 22.7      | 2.5    | 2.3    |
| 比較例4 | TPA+CHDM                 | 23.1 | 25.1                | 27.3      | 23.2      | 2.2    | 1.9    |

【0151】

【表4】

|      | 第2副次的構成ユニットとその理論含有率(%) |      | 第2副次的構成ユニット含有率(モル%) |           |           |        |        |
|------|------------------------|------|---------------------|-----------|-----------|--------|--------|
|      |                        |      | 平均値(C)              | 最大値(Dmax) | 最小値(Dmin) | Dmax-C | C-Dmin |
| 実施例1 | TPA+BD                 | 14.0 | 13.7                | 14.4      | 13.1      | 0.7    | 0.6    |
| 実施例2 | TPA+BD                 | 14.4 | 14.0                | 14.9      | 13.2      | 0.9    | 0.8    |
| 実施例3 | TPA+BD                 | 14.3 | 13.8                | 14.6      | 13.2      | 0.8    | 0.6    |
| 実施例4 | TPA+BD                 | 9.6  | 9.5                 | 10.1      | 9.0       | 0.6    | 0.5    |
| 実施例5 | TPA+CHDM               | 23.2 | 23.0                | 23.8      | 22.3      | 0.8    | 0.7    |
| 比較例1 | TPA+BD                 | 14.0 | 13.8                | 17.6      | 10.6      | 3.8    | 3.2    |
| 比較例2 | TPA+BD                 | 14.0 | 13.7                | 17.1      | 10.7      | 3.4    | 3.0    |
| 比較例3 | TPA+BD                 | 14.3 | 14.1                | 16.4      | 12.1      | 2.3    | 2.0    |
| 比較例4 | TPA+BD                 | 14.3 | 14.1                | 16.2      | 12.4      | 2.1    | 1.7    |

【0152】

【表5】

|      | 溶剤接着強度(N/15mm) |           |           |        |        |
|------|----------------|-----------|-----------|--------|--------|
|      | 平均値(E)         | 最大値(Fmax) | 最小値(Fmin) | Fmax-E | E-Fmin |
| 実施例1 | 4.1            | 4.6       | 3.7       | 0.5    | 0.4    |
| 実施例2 | 4.3            | 5.0       | 3.9       | 0.7    | 0.4    |
| 実施例3 | 4.4            | 5.0       | 3.9       | 0.6    | 0.5    |
| 実施例4 | 4.0            | 4.3       | 3.7       | 0.3    | 0.3    |
| 実施例5 | 4.5            | 5.1       | 4.0       | 0.6    | 0.5    |
| 比較例1 | 4.3            | 6.4       | 1.9       | 2.1    | 2.4    |
| 比較例2 | 4.2            | 6.0       | 2.0       | 1.8    | 2.2    |
| 比較例3 | 4.1            | 6.0       | 1.8       | 1.9    | 2.3    |
| 比較例4 | 3.9            | 5.6       | 1.8       | 1.7    | 2.1    |

【0153】

【表6】

|      | ガラス転移温度(℃) |               |               |        |        |
|------|------------|---------------|---------------|--------|--------|
|      | 平均値<br>(G) | 最大値<br>(Hmax) | 最小値<br>(Hmin) | Hmax-G | G-Hmin |
| 実施例1 | 65         | 66            | 64            | 1      | 1      |
| 実施例2 | 65         | 66            | 64            | 1      | 1      |
| 実施例3 | 67         | 69            | 66            | 2      | 1      |
| 実施例4 | 68         | 69            | 67            | 1      | 1      |
| 実施例5 | 62         | 63            | 61            | 1      | 1      |
| 比較例1 | 65         | 68            | 60            | 3      | 5      |
| 比較例2 | 65         | 68            | 60            | 3      | 5      |
| 比較例3 | 67         | 71            | 62            | 4      | 5      |
| 比較例4 | 68         | 71            | 63            | 3      | 5      |

【0154】

【表7】

|       | 最大収縮方向の熱収縮率(%) |               |               |        |        | 収縮仕上<br>がり性 |
|-------|----------------|---------------|---------------|--------|--------|-------------|
|       | 平均値<br>(I)     | 最大値<br>(Jmax) | 最小値<br>(Jmin) | Jmax-I | I-Jmin |             |
| 実施例1  | 53.7           | 56.9          | 50.8          | 3.2    | 2.9    | 0.2         |
| 実施例2  | 57.1           | 59.8          | 54.5          | 2.7    | 2.6    | 0.1         |
| 実施例3  | 57.7           | 60.7          | 54.5          | 3.0    | 3.2    | 0.2         |
| 実施例4  | 53.8           | 56.7          | 50.8          | 2.9    | 3.0    | 0.1         |
| 実施例5  | 67.7           | 70.5          | 64.6          | 2.8    | 3.1    | 0.1         |
| 比較例1  | 51.2           | 54.8          | 45.0          | 3.6    | 6.2    | 9.2         |
| 比較例2  | 51.5           | 55.0          | 46.3          | 3.5    | 5.2    | 6.5         |
| 比較例3  | 56.0           | 59.7          | 50.9          | 3.7    | 5.1    | 8.1         |
| 比較例4  | 56.8           | 60.6          | 51.3          | 3.8    | 5.5    | 5.9         |
| 実施例6  | 53.5           | 54.6          | 52.7          | 1.1    | 0.8    | 0           |
| 実施例7  | 57.0           | 57.8          | 56.1          | 0.8    | 0.9    | 0           |
| 実施例8  | 57.5           | 58.7          | 56.1          | 1.2    | 1.4    | 0           |
| 実施例9  | 54.0           | 55.3          | 52.5          | 1.3    | 1.5    | 0           |
| 実施例10 | 67.5           | 68.7          | 66.6          | 1.2    | 0.9    | 0           |

【0155】

【表8】

|       | 最大熱収縮応力値(MPa) |               |               |        |        |
|-------|---------------|---------------|---------------|--------|--------|
|       | 平均値<br>(K)    | 最大値<br>(Lmax) | 最小値<br>(Lmin) | Lmax-K | K-Lmin |
| 実施例1  | 7.8           | 8.4           | 7.4           | 0.6    | 0.4    |
| 実施例2  | 8.0           | 8.5           | 7.5           | 0.5    | 0.5    |
| 実施例3  | 8.2           | 8.6           | 7.5           | 0.4    | 0.7    |
| 実施例4  | 8.3           | 8.9           | 7.7           | 0.6    | 0.6    |
| 実施例5  | 7.1           | 7.8           | 6.3           | 0.7    | 0.8    |
| 比較例1  | 7.9           | 9.0           | 6.9           | 1.1    | 1.0    |
| 比較例2  | 8.0           | 8.9           | 7.0           | 0.9    | 1.0    |
| 比較例3  | 7.8           | 8.8           | 7.1           | 1.0    | 0.7    |
| 比較例4  | 8.0           | 9.1           | 7.4           | 1.1    | 0.6    |
| 実施例6  | 7.9           | 8.2           | 7.7           | 0.3    | 0.2    |
| 実施例7  | 8.1           | 8.3           | 7.8           | 0.2    | 0.3    |
| 実施例8  | 8.0           | 8.4           | 7.7           | 0.4    | 0.3    |
| 実施例9  | 8.4           | 8.8           | 8.0           | 0.4    | 0.4    |
| 実施例10 | 6.9           | 7.2           | 6.5           | 0.3    | 0.4    |

【0156】

【表9】

|       | 直交方向の熱収縮率(%) |               |               |        |        |
|-------|--------------|---------------|---------------|--------|--------|
|       | 平均値<br>(M)   | 最大値<br>(Nmax) | 最小値<br>(Nmin) | Nmax-M | M-Nmin |
| 実施例1  | 3.8          | 5.1           | 2.4           | 1.3    | 1.4    |
| 実施例2  | 3.5          | 5.0           | 2.3           | 1.5    | 1.2    |
| 実施例3  | 3.4          | 4.6           | 2.1           | 1.2    | 1.3    |
| 実施例4  | 4.2          | 5.6           | 3.1           | 1.4    | 1.1    |
| 実施例5  | 2.2          | 3.6           | 1.2           | 1.4    | 1.0    |
| 比較例1  | 3.9          | 6.4           | 2.0           | 2.5    | 1.9    |
| 比較例2  | 3.6          | 5.9           | 1.7           | 2.3    | 1.9    |
| 比較例3  | 3.2          | 5.2           | 1.2           | 2.0    | 2.0    |
| 比較例4  | 4.0          | 5.9           | 1.9           | 1.9    | 2.1    |
| 実施例6  | 3.7          | 4.5           | 3.2           | 0.8    | 0.5    |
| 実施例7  | 3.6          | 4.1           | 3.3           | 0.5    | 0.3    |
| 実施例8  | 3.5          | 4.1           | 3.1           | 0.6    | 0.4    |
| 実施例9  | 4.1          | 4.8           | 3.6           | 0.7    | 0.5    |
| 実施例10 | 2.0          | 2.5           | 1.5           | 0.5    | 0.5    |

【0157】表1～表9から明らかなように、比較例用の小さいチップBまたはGを用い、ホッパを複数経由してフィルムを製造した比較例では、原料偏析が起り、フィルム組成や物性がばらついていることがわかる。その結果、収縮仕上がり性の不良率が高くなっていた。一方、実施例では、サイズ的にそろったチップを使用したため、原料偏析が起らず、フィルムの組成のばらつきは認められなかった。また、延伸工程でのフィルムの表面温度を精密制御した実施例6～10では、熱収縮挙動

の変動も極めて小さくなっていることが確認できた。

#### 【0158】実施例11

ジカルボン酸成分として、ジメチルテレフタレート78モル%と、ジメチルイソフタレート22モル%とを用い、ジオール成分として、エチレングリコール100モル%用いた以外は、合成例1と同様にしてエステル交換反応と重縮合反応を行った。得られたポリエステルから、合成例1と同様にして、チップMを得た。このチップMの断面長径の平均値は3.5mm、断面短径の平均

値は2.8mm、チップ長さの平均値は3.9mmであった。また、このポリエステル極限粘度は0.70dl/gであった。

【0159】上記チップMを72質量%、チップDを28質量%用いて、実施例1と同様にして熱収縮性フィルムロールを製造した。このフィルムの構成ユニットの理論含有率は、TPA+EGが84.2モル%、IPA（イソフタル酸）+EGが15.8モル%である。

【0160】フィルムロールから(1)に記載したとおりにして、試料を切り出し、IPA+EGユニット（最多副次的構成ユニット）の含有率を測定したところ、平均値(A)は16.0モル%、最大値(Bmax)が16.5モル%、最小値(Bmin)が15.6モル%、

Bmax-Aが0.5モル%、A-Bminが0.4モル%であり、ばらつきが小さいことが確認できた。

#### 【0161】

【発明の効果】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、フィルムロールに巻回された長尺のフィルムの組成や物性変動が少ないため、溶剤接着工程での不良や、熱収縮工程での収縮不足、収縮斑、シワ、歪み、タテヒケ等の発生による不良の発生が極めて少ない。また、本発明の熱収縮性フィルムロールの製造方法は、容易に長尺フィルムのポリマー組成の変動や熱収縮挙動率の変動を小さくすることができ、工業生産上において非常に有用なものである。

#### フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2001-218683(P2001-218683)  
 (32)優先日 平成13年7月18日(2001. 7. 18)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願2001-226594(P2001-226594)  
 (32)優先日 平成13年7月26日(2001. 7. 26)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願2001-232507(P2001-232507)  
 (32)優先日 平成13年7月31日(2001. 7. 31)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願2001-233972(P2001-233972)  
 (32)優先日 平成13年8月1日(2001. 8. 1)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願2001-293730(P2001-293730)  
 (32)優先日 平成13年9月26日(2001. 9. 26)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願2001-293732(P2001-293732)  
 (32)優先日 平成13年9月26日(2001. 9. 26)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願2001-294089(P2001-294089)  
 (32)優先日 平成13年9月26日(2001. 9. 26)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願2001-296800(P2001-296800)  
 (32)優先日 平成13年9月27日(2001. 9. 27)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願2001-299764(P2001-299764)  
 (32)優先日 平成13年9月28日(2001. 9. 28)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願2001-299765(P2001-299765)  
 (32)優先日 平成13年9月28日(2001. 9. 28)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願2001-299905(P2001-299905)  
 (32)優先日 平成13年9月28日(2001. 9. 28)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願2001-299906(P2001-299906)  
 (32)優先日 平成13年9月28日(2001. 9. 28)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (72)発明者 武川 善紀  
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内  
 (72)発明者 伊藤 勝也  
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内  
 (72)発明者 米田 茂  
 大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社本社内  
 (72)発明者 野瀬 克彦  
 大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社本社内

Fターム(参考) 4F201 AA24 AE01 AG01 AH54 AL01  
 AL08 AL12 AM32  
 4F210 AA24 AE01 AG01 RA03 RC02  
 RG02 RG04 RG43